

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE CÉLULA-
COMBUSTÍVEL TIPO PEM E PERSPECTIVAS DE
APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA**

Dissertação submetida à
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
para a obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

PAULO SERGIO STEIDEL

Florianópolis, Dezembro de 2005.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE CÉLULA-
COMBUSTÍVEL TIPO PEM E PERSPECTIVAS DE
APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA**

PAULO SERGIO STEIDEL

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA
ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.

Edson Bazzo, Dr. Eng. – Orientador

José Antônio Bellini da Cunha Neto, Dr. Eng. - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Antônio Fabio Carvalho da Silva, Dr.Eng.

Amir Antônio Martins de Oliveira Junior, Ph.D.

Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, Dr. Eng.

***“Sonhar sempre;
Lutar todos os dias;
Vencer quando possível;
Desistir jamais.”***

Autor Desconhecido

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus, pela vida, pela saúde, pelos dons a mim concedidos e pela sua proteção constante.

Minha eterna gratidão a toda minha família, pelo apoio constante em todas as minhas decisões. Ao meu querido pai Ovande, que foi o grande motivador do presente trabalho e que partiu antes da conclusão do mesmo, mas que continua presente em minha vida, me guiando e me protegendo. À minha querida mãe Terezinha, com seu constante apoio e suas orações; aos meus irmãos Hilson, Marcia e Ernani; às cunhadas Maike e Eliane; às tias Ata e Iracema; ao tio Juca e a tia Hercília e não esquecendo também dos meus sobrinhos Lucas, Otávio e Eduardo. Quero que saibam que sem vocês, teria sido muito difícil chegar a esta conquista.

Meu agradecimento especial a Simone, que muito mais que namorada, foi companheira, amiga e incentivadora em todos os momentos.

Agradeço ao Professor Edson Bazzo, pela orientação, pelos ensinamentos e pela compreensão. Aos professores Amir, Fábio e Tibúrcio por aceitarem o convite para fazer parte da banca de avaliação do presente trabalho. Também agradeço aos demais professores do Departamento de Engenharia Mecânica que contribuíram na elaboração desta dissertação.

Ao Daniel Heusi, que me auxiliou na parte experimental do trabalho, minha gratidão. A todos os Amigos e Companheiros de trabalho do LabCET; aos Amigos de Faculdade; a Galera “Brasso” e a todos os demais Amigos que fizeram parte dessa caminhada, meus sinceros agradecimentos. Prefiro não citar nomes por medo de esquecer de alguém e cometer uma grande injustiça.

A realização desse trabalho na UFSC, em Florianópolis, tornou-se possível graças ao apoio financeiro do CNPq, no período de março de 2003 a maio de 2004.

Também quero agradecer a Koblitz SA, em especial ao amigo Jorge Elias pela compreensão e por permitir a continuidade deste trabalho paralelamente às atividades na empresa.

*“Ao querido e inesquecível pai,
Ovande, que pela vontade Divina não
pode esperar pela conclusão deste
trabalho, mas que sempre continuará
comigo nas minhas lembranças e em
meu coração.”*

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
ÍNDICE DE TABELAS	iv
SIMBOLOGIA.....	v
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Conservação de Energia.....	3
2.2. Geração Distribuída e Cogeração.....	4
2.3. Células-Combustível.....	6
2.4. Tipos de Célula-Combustível	10
2.4.1. PEMFC – Célula-Combustível de Membrana de Troca de Prótons	12
2.4.2. AFC – Célula-Combustível Alcalina.....	12
2.4.3. PAFC – Célula-Combustível de Ácido Fosfórico	12
2.4.4. MCFC – Célula-Combustível de Carbonato Fundido.....	13
2.4.5. SOFC – Célula-Combustível de Óxido Sólido	13
2.5. Células-Combustível tipo PEM.....	13
2.5.1. Eletrólito	17
2.5.2. Eletrodos.....	18
2.5.3. Gerenciamento de Água na Membrana.....	19
2.5.4. Controle da Temperatura de Operação	21
2.5.5. Produção de Hidrogênio.....	22
2.5.6. Transporte e Armazenamento de Hidrogênio	27
2.5.7. Aspectos Mecânicos	29
2.5.8. Eletrônica	30
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	31
3.1. Aspectos Termodinâmicos	31
3.2. Aspectos Eletroquímicos.....	34
3.3. Controle Térmico de Células-Combustível tipo PEM.....	38
4. ESTUDO EXPERIMENTAL	46
4.1. Descrição da Bancada Experimental	46
4.2. Procedimento Experimental	47
4.3 Resultados Obtidos.....	49
4.3.1. Bateria de Testes 1	49
4.3.2. Bateria de Testes 2	56
5. ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	60

5.1. Curvas de Polarização	60
5.2. Controle Térmico	64
6. GERAÇÃO DISTRIBUÍDA	67
6.1. Perspectiva de Aplicação de Células tipo PEM na Geração Distribuída.....	67
6.2. Avaliação Termoeconômica Preliminar de uma Microplanta de 30 kW	68
6.3. Comparação de Microplanta PEM de 30 kW com Motor de Combustão Interna e Microturbina à Gás Natural	70
7. CONCLUSÕES	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
9. APÊNDICES.....	79
Apêndice I: Projeto e montagem do sistema de umidificação da PEMFC	79
Apêndice II: Descrição da bancada experimental do LabCET.....	80
Apêndice III: Equacionamento utilizado para o cálculo das vazões do experimento	81
Apêndice IV: Equacionamento utilizado para o cálculo dos fluxos de calor (método sugerido por Larminie e Dicks).....	82
Apêndice V: Equacionamento utilizado para o cálculo dos fluxos de calor (método simplificado desenvolvido)	84
Apêndice VI: Equacionamento utilizado para o cálculo dos fluxos de calor (método baseado nos resultados experimentais).....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Comparativo de eficiência de diferentes tecnologias de geração em função da escala.	5
Figura 2.2 - Esquema de funcionamento de uma célula-combustível tipo PEM.	6
Figura 2.3 - Eficiência de uma célula-combustível alcalina de 200 kW em função da carga gerada.	8
Figura 2.4 - Tipos de conexões de células-combustível.....	9
Figura 3.1 - Volume de controle aplicado a uma célula-combustível tipo PEM.	31
Figura 3.2 - Curvas comparativas das eficiências teóricas em função da temperatura de operação para uma célula-combustível e para uma máquina térmica de Carnot.	33
Figura 3.3 - Variação da densidade de potência e da eficiência eletroquímica em função da densidade de corrente.	35
Figura 3.4 - Perdas que ocorrem em células-combustível.	36
Figura 4.1 - Foto da bancada experimental fabricada pela empresa Electrocell e instalada no LabCET.	46
Figura 4.2 - Fotos da célula-combustível tipo PEM existente no LabCET, fabricada pela empresa Electrocell.	47
Figura 4.3 – Esquema em perspectiva da célula-combustível da Electrocell existente no LabCET.	47
Figura 4.4 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 25 °C e vazões de H ₂ e O ₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	50
Figura 4.5 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 50 °C e vazões de H ₂ e O ₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	50
Figura 4.6 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 70 °C e vazões de H ₂ e O ₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	51
Figura 4.7 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 85 °C e vazões de H ₂ e O ₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	51
Figura 4.8 - Curvas de polarização obtidas sem umidificação da célula-combustível e com vazões de H ₂ e O ₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	52
Figura 4.9 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 25 °C e vazões de H ₂ e O ₂ de 200 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	53
Figura 4.10 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 50 °C e vazões de H ₂ e O ₂ de 200 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	53
Figura 4.11 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 70 °C e vazões de H ₂ e O ₂ de 200 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	54
Figura 4.12 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 85 °C e vazões de H ₂ e O ₂ de 200 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	54

Figura 4.13 - Comparativo entre as curvas de polarização referentes à temperatura de operação de 30°C e temperatura de umidificação de 25°C.....	55
Figura 4.14 - Comparativo entre as curvas de polarização referentes à temperatura de operação de 40°C e temperatura de umidificação de 25°C.....	55
Figura 4.15 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 30°C e vazões de H ₂ e O ₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	56
Figura 4.16 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 40°C e vazões de H ₂ e O ₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	57
Figura 4.17 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 50°C e vazões de H ₂ e O ₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	57
Figura 4.18 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 60°C e vazões de H ₂ e O ₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	58
Figura 4.19 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 70°C e vazões de H ₂ e O ₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.....	58
Figura 4.20 - Potência gerada em função da densidade de corrente correspondente a condição de operação apresentada na Figura 4.19.	59
Figura 4.21 - Eficiência global em função da densidade de corrente correspondente a condição de operação apresentada na Figura 4.19.	59
Figura 5.1 - GDL novo (esquerda) e GDL original (direita), após cerca de 100 horas de operação.....	60
Figura 5.2 - Membrana original após cerca de 100 horas de operação.....	60
Figura 9.1 - Foto do umidificador desenvolvido no LabCET.....	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características dos diversos tipos de células-combustível.....	11
Tabela 2.2 - Reações químicas que ocorrem nos diversos tipos de células-combustível. ...	11
Tabela 2.3 - Faixa de aplicação de cada tecnologia de célula-combustível.	11
Tabela 2.4 - Descrição dos componentes de um conjunto membrana-eletrodos.	16
Tabela 2.5 - Comparativo entre fontes de obtenção de hidrogênio (Simader e Kordesch, 1996).	27
Tabela 2.6 - Comparativo entre as diversas formas de armazenamento de hidrogênio (Kordesch e Simader, 1996).	28
Tabela 5.1 - Propriedades utilizadas na simulação.	65
Tabela 5.2 - Propriedades utilizadas na simulação.	65
Tabela 6.1 - Características operacionais fornecidas pelo fabricante da Célula-Combustível tipo PEM de 30 kW.	69
Tabela 6.2 - Características da microturbina a gás natural existente no LabCET.	71
Tabela 6.3 - Características do conjunto motogerador a gás natural existente no LabCET.	71
Tabela 6.4 - Características da célula tipo PEM de 30 kW utilizada na análise.....	71

SIMBOLOGIA

Siglas e Abreviaturas

AFC – Célula-Combustível Alcalina
ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
AP – Auto Produtor de Energia
BEN – Balanço Energético Nacional
BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CENEH – Centro Nacional de Referência em Hidrogênio
CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CTPetro – Fundo Setorial do Petróleo e Gás Natural
CMFC – Célula-Combustível de Metanol Direto
Eletrobrás – Centrais Elétricas Brasileiras SA
EUA – Estados Unidos da América
GDE – Eletrodo Difusor de Gás
GDL – Camada Difusora de Gás
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
HTS – Trocador de Alta Temperatura
INEP – Instituto de Eletrônica de Potência
ITSOFC – Célula-Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária
KTH – Instituto Real de Tecnologia (Suécia)
LabCET – Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos
LTS – Trocador de Baixa Temperatura
MCFC – Célula-Combustível de Carbonato Fundido
MEA – Conjunto Membrana Eletrodos
MME – Ministério de Minas e Energia
ONS – Operador Nacional do Sistema
PAFC – Célula-Combustível de Ácido Fosfórico
PCH – Pequena Central Hidrelétrica
PEFC – Célula-Combustível de Eletrólito Polimérico
PEM – Membrana de Troca de Prótons (célula-combustível)
PEMFC - Célula-Combustível de Membrana de Troca de Prótons
PIE – Produtor Independente de Energia
PROINFA – Programa de Incentivo as Fontes Alternativas de Energia
PROX – Oxidador Preferencial
PTFE – Politetrafluoretileno Polimerizado
SCGás – Companhia de Gás de Santa Catarina

SOFC – Célula-Combustível de Óxido Sólido
 SPFC – Célula-Combustível de Polímero Sólido
 TSOFC – Célula-Combustível de Óxido Sólido Tubular
 UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
 WGS – Trocador Gás Água

Símbolos

ΔG – Variação da Energia Livre de Gibbs [kJ/mol]
 ΔH – Variação de Entalpia [kJ/mol]
 ΔV – Perdas de tensão [V]
 δQ – Diferencial inexata do calor
 δW – Diferencial inexata do trabalho
 δW_{el} – Diferencial inexata do trabalho elétrico
 ε_{cel} – Diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo [V]
 η_{elq} – Eficiência eletroquímica
 η_{gl} – Eficiência global
 η_{pr} – Eficiência prática
 η_{th} – Eficiência termodinâmica
 \varnothing – Umidade relativa [%]
 A_{MEA} – Área de contato do MEA com cada placa de grafite [m²]
 cp_n – Calor específico da substância “n” [kJ/kg.K]
 dG – Diferencial exata da Energia Livre de Gibbs
 dH – Diferencial exata da entalpia
 dP – Diferencial exata da pressão
 dS – Diferencial exata da entropia
 dU – Diferencial exata da energia interna
 dV – Diferencial exata do volume
 F – Número de Faraday [C/mol]
 G_p – Energia Livre de Gibbs dos produtos [kJ/mol]
 G_R – Energia Livre de Gibbs dos reagentes [kJ/mol]
 H – Entalpia [kJ/mol]
 h_{lv} – Calor latente [kJ/kg]
 i_{cel} – Corrente medida na célula-combustível [V]
 k_{cu} – Condutividade térmica das placas de cobre [W/m.K]
 k_{gr} – Condutividade térmica das placas de grafite [W/m.K]
 L_{cu} – Espessura das placas de cobre [m]
 L_{el} – Espessura do eletrólito [m]
 L_{gdl} – Espessura do GDL [m]

L_{gr} – Espessura das placas de grafite [m]

$\dot{m}_{H_2}^g$ – Vazão mássica de hidrogênio [kg/s]

$\dot{m}_{H_{2ex}}^g$ – Vazão mássica de hidrogênio em excesso [kg/s]

$\dot{m}_{H_2O}^g$ – Vazão mássica de água [kg/s]

$\dot{m}_{O_2}^g$ – Vazão mássica de oxigênio [kg/s]

$\dot{m}_{O_{2ex}}^g$ – Vazão mássica de oxigênio em excesso [kg/s]

n_e – Número de elétrons transferido por mol de combustível

P – Pressão [kPa]

PCI – Poder Calorífico Inferior [kJ/kg]

PCS – Poder Calorífico Superior [kJ/kg]

P_w – Pressão parcial da água [kPa]

P_{sat} – Pressão de vapor saturado [kPa]

Q – Calor [kJ]

\dot{Q}_A^g – Energia térmica arrastada pelos gases no ânodo [kJ/s]

\dot{Q}_C^g – Energia térmica arrastada pelos gases no cátodo [kJ/s]

\dot{Q}_g^g – Energia térmica arrastada pelos fluxos de gases [kJ/s]

\dot{Q}_R^g – Energia térmica residual [kJ/s]

\dot{Q}_T^g – Energia térmica total disponível no combustível [kJ/s]

q_A'' - Fluxo de calor no lado anódico [W/m²]

q_C'' - Fluxo de calor no lado catódico [W/m²]

R_{eq} – Resistência

T – Temperatura [°C]

T_{op} – Temperatura de operação [°C]

T_{ref} – Temperatura de referência [°C]

U_{cel} – Tensão medida na célula-combustível [V]

V – Volume [m³]

V_{an} – Tensão no ânodo [V]

V_{ativ} – Perdas de ativação [V]

V_{cat} – Tensão no cátodo [V]

V_{conc} – Perdas de concentração [V]

V_{ideal} – Tensão ideal [V]

V_{ohm} – Perdas ôhmicas [V]

V_{real} – Tensão real [V]

W – Trabalho [kJ]

W_{el} – Trabalho elétrico [kJ]

$\overset{g}{W}_{\text{el}}$ – Potência elétrica gerada [kW]

RESUMO

Células-combustível se apresentam como alternativas promissoras para acionamento primário em sistemas de geração ou cogeração de energia. Caracterizam-se pela conversão direta da energia química do combustível em energia elétrica, o que geralmente lhes confere eficiência superior aos acionadores primários convencionais utilizados para geração termoelétrica. Dentre os diversos tipos de células-combustível existentes, as Células-Combustível do tipo Membrana de Troca de Prótons, comumente chamadas de PEMFC ou simplesmente células PEM, estão em crescente estágio de desenvolvimento. Como seu eletrólito é um polímero sólido e sua temperatura de operação é em torno de 80°C, são adequadas para aplicação automobilística e em sistemas portáteis de geração de energia elétrica (celulares, laptops, etc). Atualmente, devido a outras características favoráveis tais como, tamanho compacto, baixo peso, partida rápida, longa vida útil dos “stacks” (blocos) e capacidade de trabalhar em regime descontínuo e com altas densidades de corrente, sua aplicabilidade foi estendida para os sistemas de geração distribuída de energia elétrica. O presente trabalho tem como objetivo avaliar experimentalmente a influência dos parâmetros de operação sobre o desempenho de uma célula-combustível tipo PEM de 15 W de potência, de fabricação brasileira e em operação no LabCET. A partir dos resultados obtidos, ações foram implementadas de forma a melhorar o desempenho desta célula-combustível. Trabalho complementar foi também realizado para avaliar a aplicabilidade dessa tecnologia como sistema compacto de geração de energia elétrica. Nesta etapa, foi realizada uma análise termoeconômica preliminar de uma célula PEM de 30 kW, comparando os resultados com valores obtidos de duas bancadas experimentais existentes no LabCET, uma constituída de uma microturbina de 28 kW e outra constituída por um motogerador de 30 kW, ambos operando com gás natural veicular.

Palavras-Chave: Célula-Combustível; PEMFC; Células PEM; Geração Distribuída.

ABSTRACT

Fuel cells are promising alternatives in power generation and cogeneration systems. They are characterized by the direct conversion of chemical fuel energy in electric power, which, usually, gives them superior efficiency when compared to other conventional prime mover used for thermoelectrical generation. Among the several types of fuel cell, the Proton Exchange Membrane Fuel Cell, commonly named PEMFC or simply PEM cell, are in growing development stage. Since its electrolyte is a solid polymer and its operation temperature is around 80°C, they are appropriate for automobilist application and in portable electric power generation systems (cellular, laptops, etc). Recently, due to other favorable characteristics such as, compact size, low weight, fast departure, long "stacks" useful life and its capacity to work in discontinuous regime and with high current densities, the fuel cell application was extended to distributed generation systems of electric power. The objective of the present work is to evaluate the influence of operation parameters on the performance of a 15 W PEMFC at LabCET. Based on preliminary results, some actions were implemented in order to improve the fuel cell performance. Complementary studies were also accomplished to evaluate the fuel cell technology application in compact systems of electrical generation, with potencies around 30 kW. The work consisted of a preliminary thermoeconomic analysis of a 30 kW PEMFC. The obtained data were compared with other results from two different experimental support from LabCET, one constituted of a microturbine of 28 kW and another constituted by a motogenerator of 30 kW, both operating with natural gas.

Key-Words: Fuel Cell; PEMFC; PEM; Distributed Generation.

1. INTRODUÇÃO

O iminente esgotamento das reservas naturais de combustíveis fósseis e a necessidade premente de ampliação do parque gerador brasileiro têm motivado a busca permanente de novas tecnologias que efetivamente correspondam ao uso racional das fontes de energia.

No Brasil em particular, apesar do grande potencial hidroelétrico, favorável do ponto de vista econômico e ambiental, problemas de racionamento vêm ocorrendo nos grandes centros, devido principalmente à falta de uma política energética governamental adequada. Segundo o Balanço Energético Nacional de 2005, praticamente 85% da energia elétrica disponível provém de centrais hidroelétricas, o que torna o setor elétrico vulnerável nos períodos de estiagem. Além disso, a situação se agrava devido às deficiências do sistema de transmissão, pois a eletricidade disponível em regiões de maior oferta, não pode ser suficientemente transmitida para regiões mais críticas.

Na expectativa de conferir segurança e disponibilidade de energia elétrica de qualidade, novas medidas vêm sendo tomadas para diversificar o parque gerador atual, introduzindo centrais termoeletricas, sistemas de geração distribuída e de cogeração e novas tecnologias que utilizem biomassa, gás natural e carvão mineral, combustíveis estes, disponíveis em território nacional.

Dentro desse contexto, a geração distribuída de energia se torna cada vez mais atraente, especialmente quando em regime de cogeração, utilizando os combustíveis citados. Plantas de geração distribuída geralmente dispensam o uso das linhas de transmissão e de distribuição, o que contribui para aliviar a carga do sistema interligado e evita ou posterga investimentos na construção de tais linhas.

Uma das barreiras para a implementação da geração termoeletrica é a pressão que alguns setores da sociedade exercem, no que diz respeito aos impactos ambientais provocados pela emissão de gases poluentes advindos principalmente da queima de combustíveis fósseis por parte das usinas. Nesse ponto, merece destaque o crescente interesse mundial pela geração/cogeração de energia com biomassa, impulsionada recentemente pela entrada em vigor do Protocolo de Kyoto, após sua ratificação pela Rússia. Mas, apesar de todas as vantagens da utilização da biomassa, existe o problema da escassez e preço elevado deste combustível em regiões mais desenvolvidas, o que acaba dificultando a viabilidade desse tipo de geração em muitos casos.

Células-combustível se apresentam como uma alternativa viável do ponto de vista técnico e ambiental. Apresentam alta eficiência na conversão da energia química do combustível em energia elétrica, e, dependendo da sua temperatura de operação, permitem o uso do calor residual produzido nas reações químicas para fins de cogeração. São

compactas, silenciosas, menos poluentes que os sistemas de geração convencionais e garantem uma operação contínua, gerando energia elétrica de qualidade (Ghenciu, 2002).

O principal combustível utilizado em células-combustível é o hidrogênio, o qual não se encontra disponível de forma pura na natureza, sendo necessária sua obtenção a partir de outras fontes. Dentre as formas mais comuns de obtenção de hidrogênio, pode-se citar a eletrólise da água e a reforma de combustíveis industriais.

Atualmente a pesquisa sobre células-combustível é crescente em todo mundo, tanto em grandes empresas quanto em renomados centros de pesquisa, tendo como principal objetivo, além da melhoria contínua da tecnologia, a redução dos custos de fabricação, de forma a tornar a tecnologia economicamente viável nos próximos anos. O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência dos parâmetros de operação sobre o desempenho de célula-combustível tipo PEM de 15 W, fabricada pela empresa Electrocell de São Paulo no ano de 2003, e avaliar a aplicabilidade dessa tecnologia em sistemas de geração distribuída de energia. Adicionalmente, objetiva-se fazer uma análise termoeconômica preliminar para sistemas da ordem de 30 kW, comparando uma célula-combustível tipo PEM com uma microturbina e grupo motogerador, ambos a gás natural.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Conservação de Energia

Após diversas crises do petróleo e em meio aos atuais problemas de suprimento das necessidades energéticas no Brasil e no restante do mundo, para sustentar o crescimento econômico, torna-se evidente que as reservas de combustíveis fósseis caminham rumo ao seu esgotamento. Segundo boletim eletrônico divulgado em 2004 pela BP Amoco Statistical Review of World Energy, as reservas de carvão mineral, petróleo e gás natural deverão se esgotar em 192, 41 e 67 anos, respectivamente. Dentro desse contexto, surgiu a necessidade de racionalizar a utilização desses recursos, através do conceito chamado de Conservação de Energia.

A conservação de energia não engloba apenas a racionalização dos recursos energéticos, mas também a busca de um modelo de desenvolvimento que implique numa menor demanda de energia útil para atingir os mesmos padrões de satisfação social (Balestieri, 2002).

Neste sentido, Reddy e Goldemberg (1990) sugerem a utilização de tecnologias eficientes de uso final da energia com pequenos aumentos na capacidade de geração, minimizando assim, os prejuízos ao meio ambiente. Os autores defendem ainda a idéia de que os países em desenvolvimento devem trabalhar na questão da eficiência energética e no equilíbrio entre tecnologias de geração (centralizada e distribuída), de forma a conservar os recursos energéticos.

Atualmente o planeta vive uma fase de transição para o uso de fontes menos poluentes, porém mais caras. Dessa forma, é necessário fazer uma análise da relação bilateral entre energia e bem-estar. A energia por um lado contribui positivamente para o bem-estar, provendo serviços de iluminação e aquecimento, além de servir de insumo para a produção de bens e serviços. Mas, por outro lado, os custos energéticos, que incluem impactos ambientais, sociais e políticos, detratam o bem-estar.

Segundo Holdren (1990), o fornecimento de energia responde por uma grande parcela do impacto das atividades humanas sobre o meio ambiente. Além do impacto ocasionado pela construção das usinas e linhas de transmissão e distribuição, a operação das unidades traz impactos significativos, sobretudo no que diz respeito à emissão de gases na atmosfera.

Dentro desse contexto, a geração distribuída e a cogeração de energia trazem uma série de benefícios, tanto ambientais quanto técnicos, contribuindo de forma efetiva para a conservação de energia e para a conservação dos recursos naturais.

2.2. Geração Distribuída e Cogeração

As atividades de geração, principalmente quando na forma centralizada, causam um grande impacto ambiental local, seja pela inundação de grandes áreas no caso das hidrelétricas ou pela emissão de gases poluentes no caso das termelétricas. Além disso, a construção de linhas de transmissão e distribuição para levar a energia até os locais de consumo, causa impactos significativos nas imediações por onde as mesmas passam. Adicionalmente, as perdas que ocorrem nessas linhas, desde de geração até o consumo, correspondem atualmente a mais de 15% do total de energia gerada. Nos sistemas de geração distribuída, tais perdas não ocorrem ou são minimizadas.

A geração distribuída é definida como a geração de potência elétrica através de pequenas unidades, tipicamente menores que 30 MW (mas podendo ser um pouco maiores), estrategicamente localizadas próximas aos consumidores ou centros de carga, de forma que forneçam benefícios para os consumidores e suporte para operação econômica da rede de distribuição de eletricidade existente (GRI, 1999). Aplica-se aos consumidores integrados ao sistema e também aos isolados, dispensando em muitos casos a utilização de linhas de transmissão e distribuição, o que pode reduzir os investimentos e evitar perdas. Além disso, no caso de pequenas centrais geradoras, o impacto ambiental local é menor que no caso das grandes centrais. Os principais tipos de sistemas de geração distribuída são: pequenas centrais hidrelétricas (PCH's), usinas de geração/cogeração com biomassa, usinas de cogeração com gás natural, usinas eólicas, usinas fotovoltaicas, usinas de geração/cogeração baseadas em células-combustível, entre outras. No sistema isolado da Região Norte do Brasil, as pequenas centrais geradoras com óleo diesel também são realidade como forma de geração distribuída de energia.

Apesar do parque gerador brasileiro ser predominantemente baseado em grandes centrais geradoras, a geração distribuída começa a ganhar cada vez mais espaço, tanto para a Auto Produção de Energia (APE) quanto para a Produção Independente de Energia (PIE). A maior prova disso, foi a recente criação pelo Governo Federal do Programa de Incentivo as Fontes Alternativas de Energia (PROINFA, 2002), coordenado pelo MME, com o apoio da ANEEL, ONS, Eletrobrás e BNDES.

A cogeração consiste na geração simultânea de energia eletro-mecânica e térmica a partir de uma mesma fonte de energia primária. A fonte de energia primária pode ser composta por um ou mais combustíveis utilizados em conjunto. Como o aproveitamento da energia da fonte primária é maior, a eficiência global aumenta, o que é favorável do ponto de vista da conservação de energia. Apesar de existir a possibilidade de realizar cogeração em centrais maiores, na grande maioria dos casos ela é classificada como geração distribuída de energia, pois em geral é realizada pelo próprio agente consumidor, próxima ao local de consumo.

Para que o aproveitamento energético seja efetivo nas centrais de cogeração, os perfis de energia elétrica e de energia térmica devem ser pareados, ou seja, as curvas de demanda elétrica devem acompanhar as curvas de demanda térmica na escala temporal, o que nem sempre ocorre em aplicações práticas (Balestieri, 2002). Quando o ciclo é projetado para atender a demanda térmica, sendo os rejeitos utilizados para suprir a demanda eletromecânica, este opera em regime *bottoming*. Por outro lado, quando o ciclo é projetado para atender prioritariamente a demanda eletromecânica em relação à demanda térmica, o ciclo opera em regime *topping*.

O principal componente de um sistema de cogeração é o acionador primário (*prime mover*), que é a unidade que converte a energia química do combustível em energia eletromecânica. Os tipos mais comuns de acionadores primários são os motores de combustão interna, as turbinas a gás e os conjuntos caldeiras/turbinas a vapor. A escolha do acionador primário é feita em função das demandas energéticas, dos perfis dessas demandas e do regime de operação do ciclo de cogeração. Segundo Orlando (1996), células-combustível são tecnologias emergentes para acionamento primário em sistemas de cogeração. A Figura 2.1 mostra um comparativo da eficiência termodinâmica de diversos tipos de sistemas de geração de energia elétrica em função da escala, sem considerar a possibilidade da cogeração. Quando estes sistemas são aplicados no regime de cogeração, pode-se conseguir em alguns casos, eficiências globais da ordem de 85%. As eficiências apresentadas foram obtidas em relação ao poder calorífico inferior dos combustíveis.

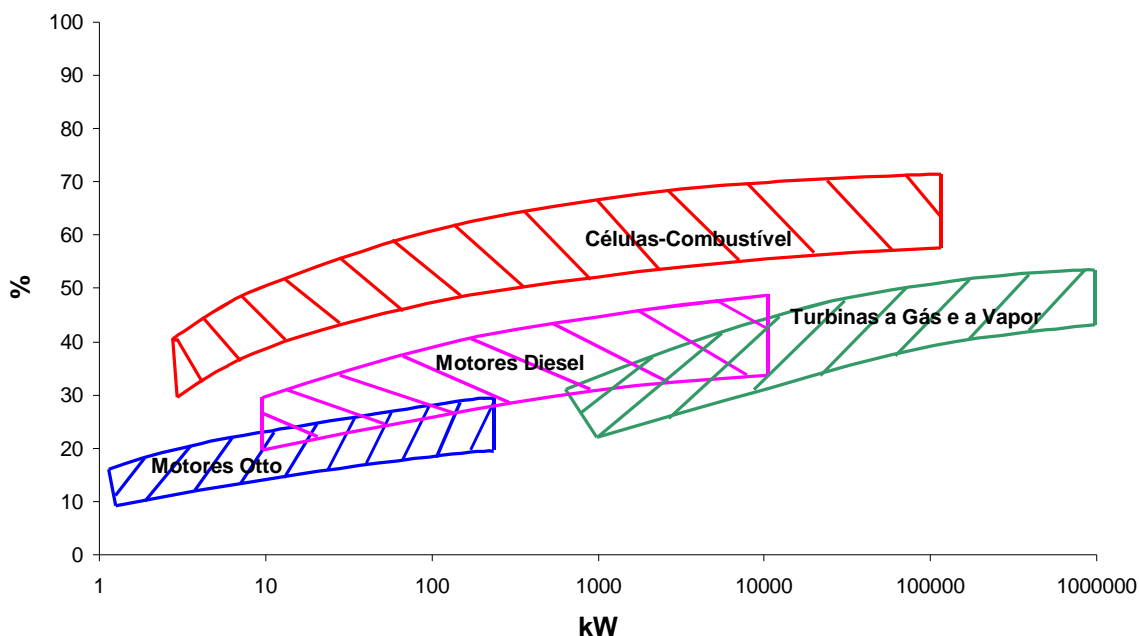


Figura 2.1 - Comparativo de eficiência de diferentes tecnologias de geração em função da escala.

2.3. Células-Combustível

Apesar das células-combustível serem tratadas muitas vezes como uma tecnologia recente, sua criação é atribuída ao cientista amador inglês Sir William Grove, no ano de 1839, 39 anos após o físico italiano Alessandro Volta ter proposto sua pilha à Royal Society of London. Desde então essa tecnologia vem sendo aperfeiçoada, mas o grande impulso para o seu desenvolvimento ocorreu na década de 1960, quando uma célula-combustível alcalina, também conhecida como célula de Bacon, foi utilizada na missão lunar Apollo (Gacciola, 2001). Desde então, outros tipos de células-combustível surgiram e constantes melhorias foram obtidas, sendo que na década de 1990 as pesquisas nessa área se fortaleceram, principalmente para aplicação no setor de transportes.

Células-combustível constituem-se basicamente de um eletrólito que conduz íons entre dois eletrodos. O combustível (hidrogênio) é introduzido no ânodo, enquanto que o agente oxidante (oxigênio) é introduzido no cátodo. Cada tipo de célula apresenta características particulares. No caso das células-combustível do tipo Membrana de Troca de Prótons, como está mostrado na Figura 2.2, o eletrólito, que é uma membrana não condutora de elétrons, permite a migração de íons H^+ do ânodo para o cátodo, gerando carga elétrica (corrente contínua) entre os dois eletrodos, através de um circuito externo.

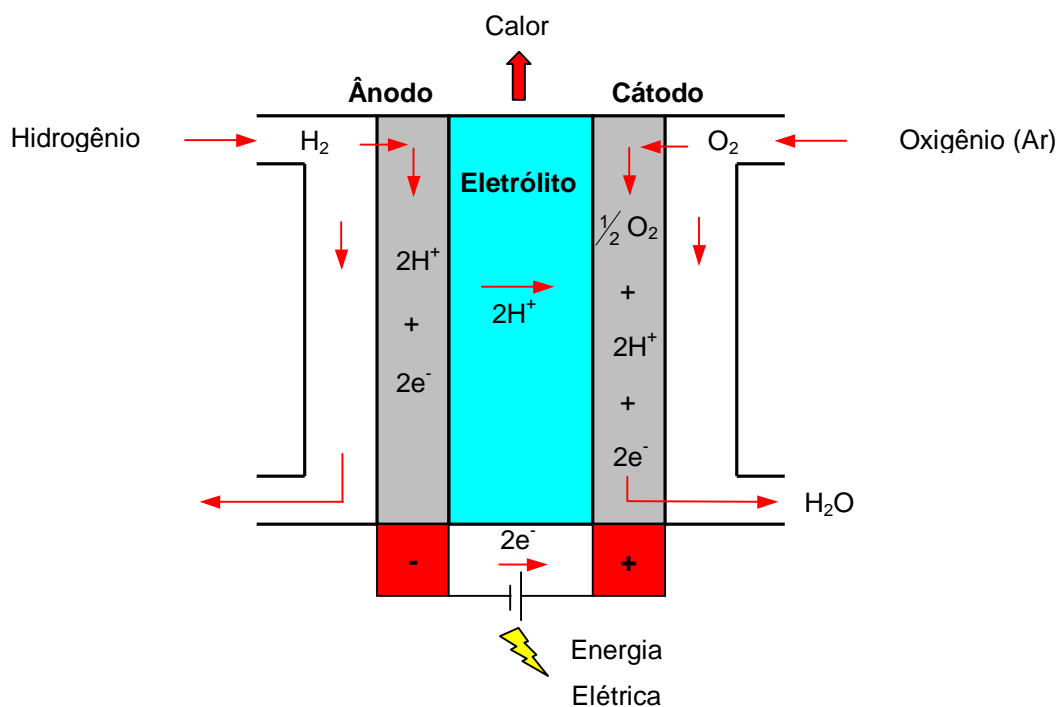


Figura 2.2 - Esquema de funcionamento de uma célula-combustível tipo PEM.

No ânodo, o hidrogênio gasoso é dissociado, liberando elétrons para o circuito externo e formando os íons H^+ , de acordo com a reação [2.1]. Os íons H^+ migram através do

eletrólito para o cátodo. No cátodo, o oxigênio admitido reage com os íons H^+ e com os elétrons provenientes do circuito externo, formando água, de acordo com a reação [2.2].



Além de produzir energia elétrica, calor é liberado, já que a reação que ocorre no interior da célula-combustível é exotérmica, conforme mostra a reação global [2.3], onde a água pode ser formada no estado líquido ($\Delta H^0_{298K} = -285,82 \text{ kJ/mol}$) ou no estado de vapor ($\Delta H^0_{298K} = -241,83 \text{ kJ/mol}$), dependendo da temperatura de operação.



No caso de células-combustível que trabalham em temperaturas abaixo de 100°C , a água é formada no estado líquido, mas evapora dentro da própria célula, absorvendo parte do calor gerado. Essa evaporação em baixa temperatura se deve ao fato da pressão parcial da água na mistura com oxigênio estar abaixo da sua pressão de saturação para a respectiva temperatura de operação.

É importante observar que quando a célula-combustível é alimentada com hidrogênio e oxigênio puros, o único subproduto da reação é água, o que comprova que é uma tecnologia “limpa” de geração de energia. Quando estão associadas a reformadores de combustíveis industriais e o conjunto reformador/célula-combustível apresenta eficiência global superior a outros sistemas de geração, a emissão de gases para uma mesma quantidade de energia gerada é inferior. Além disso, não apresentam emissão de particulados e o nível de emissão de ruídos é mínimo. O consumo de água para resfriamento é muito baixo quando comparado a outros tipos de sistemas de geração (Kordesh & Simader, 1996). Apresentam ainda grandes vantagens com relação ao controle operacional, devido às suas características elétricas, as quais fogem do escopo do presente trabalho e que por isso não serão abordadas.

Como células-combustível não apresentam partes móveis, elas podem ser mais confiáveis que turbinas a gás e motores de combustão interna. Sua manutenção também tende a ser reduzida em relação aos outros tipos de acionadores. Não apresentam risco de paradas catastróficas, como ocorre em equipamentos rotacionais. Apenas apresentam uma queda gradual de eficiência ao longo do tempo (Kordesh & Simader, 1996). Podem ser aplicadas para sistemas de cogeração de energia, principalmente aquelas que apresentam altas temperaturas de operação. Nesse contexto, vale frisar que a relação energia elétrica/térmica é próxima a 1,0 (Kordesh & Simader, 1996).

Também em carga parcial, células-combustível apresentam boa eficiência, conforme pode ser observado na Figura 2.3, onde é apresentada a relação entre potência gerada e eficiência para uma célula-combustível alcalina de 200 kW. Pode-se observar que mesmo operando com apenas 50% de sua capacidade nominal, a eficiência da célula-combustível diminui muito pouco, o que a coloca em vantagem com relação aos sistemas de acionamento convencionais, nos quais a operação em carga parcial leva a perdas de eficiência consideráveis.

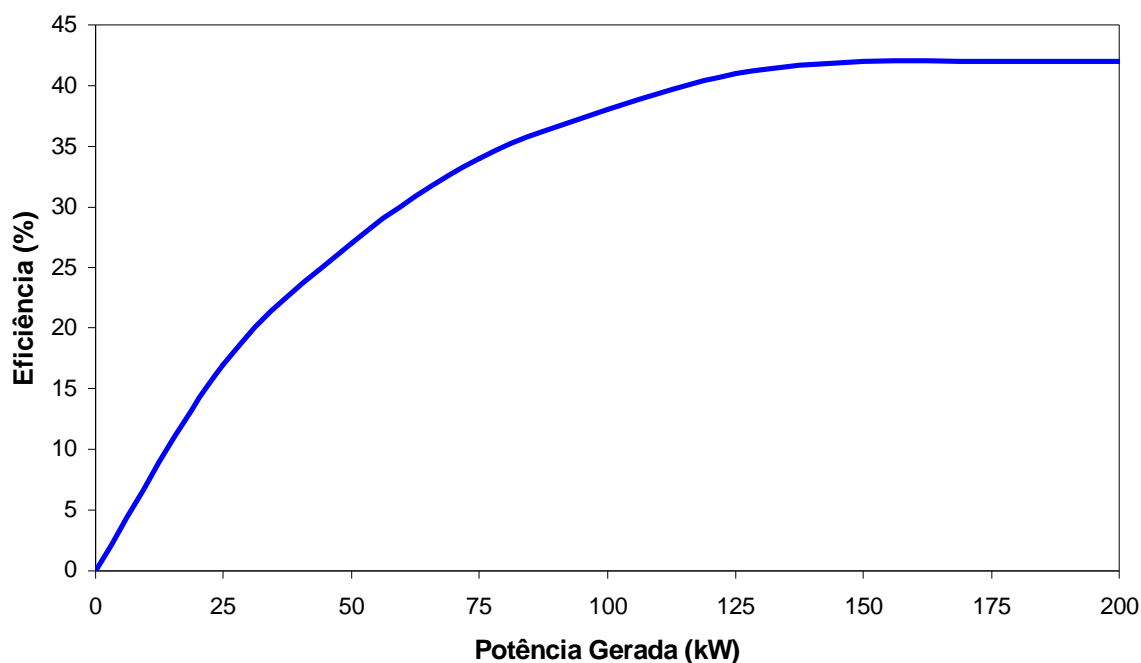


Figura 2.3 - Eficiência de uma célula-combustível alcalina de 200 kW em função da carga gerada.

Outra vantagem das células-combustível é a sua flexibilidade, já que sua eficiência é independente do seu tamanho. Dessa forma, novos módulos podem ser adicionados a um sistema de geração conforme as necessidades energéticas vão aumentando com o tempo. Nos sistemas de geração convencionais, a eficiência tende a ser maior em equipamentos de maior porte.

Geralmente as células-combustível são subdivididas em “stacks” (blocos), sendo que cada um desses blocos é formado por um conjunto de eletrodos e membrana. Conforme será visto mais adiante, a máxima tensão teórica que pode ser obtida por um único “stack” que opera com hidrogênio e oxigênio é 1,229 V (circuito aberto). Na prática, essa tensão fica entre 0,5 e 0,7 V, o que torna necessária a ligação desses “stacks” em série, de forma a obter a tensão de operação desejada. A este conjunto de “stacks”, convencionou-se chamar de “pilha”.

A forma mais simples é a associação dos “stacks” através de cabos que ligam o cátodo de um “stack” ao ânodo do subsequente, até atingir a tensão desejada. Nesta forma construtiva, a corrente precisa percorrer toda a superfície do eletrodo até atingir o ponto de conexão com o “stack” seguinte, o que leva a perdas significativas de tensão. Visando minimizar estas perdas, foi desenvolvido o método de conexão conhecido como *placas bipolares*, o qual é predominante nas células atualmente comercializadas. A placa bipolar é dotada de duas superfícies que conectam dois “stacks” adjacentes. A Figura 2.4 mostra de forma esquemática os dois métodos de conexão.

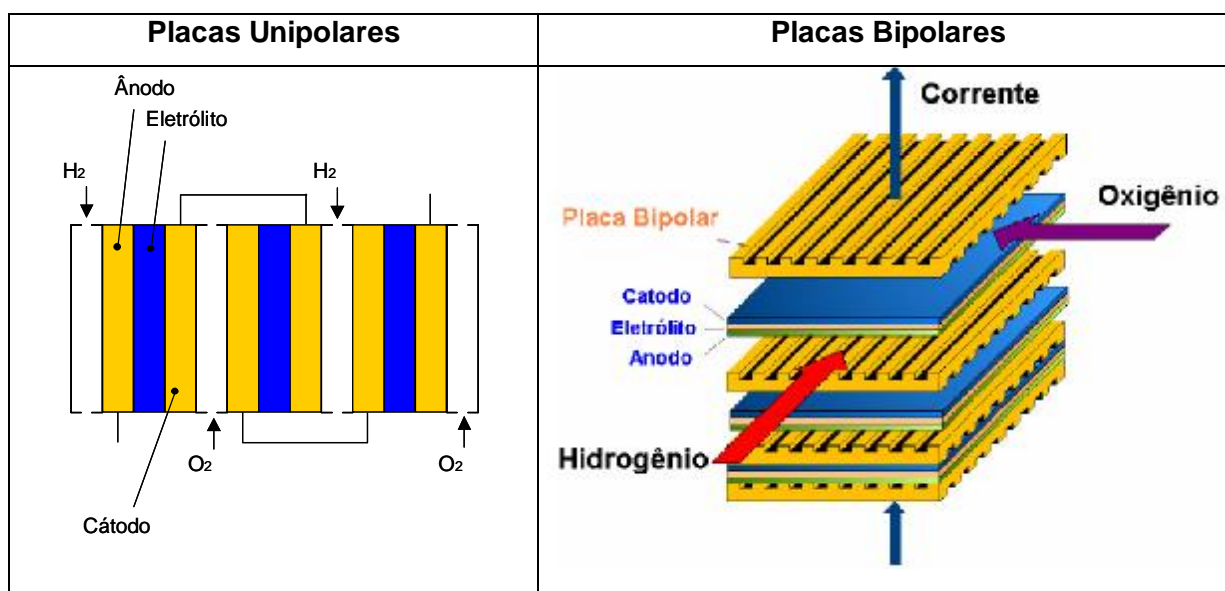


Figura 2.4 - Tipos de conexões de células-combustível.

Enquanto no primeiro método a corrente é coletada num único ponto do eletrodo, no caso das placas bipolares os eletrodos estão em contato direto com a superfície inteira das placas, as quais funcionam como coletoras de corrente, o que aumenta a eficiência do sistema.

A utilização de placas bipolares apresenta alguns inconvenientes em relação a ligação por cabos. A principal desvantagem diz respeito ao caso em que um “stack” falha, o que prejudica de forma significativa o desempenho do conjunto (pilha). Outra desvantagem advém do fato do aumento da área de contato entre os eletrodos e a placa bipolar levar a uma redução da área dos canais de escoamento. Essa ação, ao mesmo tempo em que reduz a queda de tensão, leva a dificuldades na distribuição dos gases reagentes no interior da célula. Também a dificuldade de resfriamento do sistema tende a ser maior no caso das placas bipolares. Mesmo assim, atualmente predomina a utilização das placas bipolares em relação às placas unipolares.

Células-combustível apresentam comportamento exotérmico, ou seja, a reação do combustível com o oxidante que ocorre em seu interior libera energia, de forma que sua

variação de entalpia é negativa. Para que essa reação ocorra, é necessária uma energia de ativação, que é a quantidade mínima de energia que as moléculas devem possuir para o início da reação. Quanto menor essa energia de ativação, menor é a barreira para ocorrer à reação química na direção dos produtos. Existem cinco formas de diminuir a energia de ativação e, conseqüentemente, aumentar a velocidade da reação:

- Utilização de catalisador;
- Aumento da temperatura;
- Aumento da pressão dos reagentes;
- Aumento da concentração dos reagentes;
- Aumento da área dos eletrodos.

As quatro primeiras alternativas são usualmente utilizadas em processos químicos. Cada tipo de célula-combustível, dependendo de suas características construtivas e operacionais, pode ou não utilizar cada um desses métodos. Já o aumento da área dos eletrodos é freqüentemente empregado em células-combustível, já que os mesmos são estruturas de face porosa. Em virtude desta porosidade, esses eletrodos apresentam uma superfície efetiva de contato que pode ser centenas ou milhares de vezes maior que sua área. Deste modo, a microestrutura e a manufatura destes componentes é de fundamental importância para o bom desempenho da célula.

2.4. Tipos de Célula-Combustível

Os diversos tipos de células-combustível são diferenciados pelo tipo de eletrólito que utilizam. De acordo com o Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio – CENEH, os principais tipos de células-combustível são:

- PEMFC – Próton Exchange Membrane Fuel Cell (Célula-Combustível com Membrana de Troca de Prótons);
- AFC – Alkaline Fuel Cell (Célula-Combustível Alcalina);
- PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell (Célula-Combustível de Ácido Fosfórico);
- MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell (Célula-Combustível de Carbonato Fundido);
- SOFC – Solid Oxide Fuel Cell (Célula-Combustível de Óxido Sólido).

Existem ainda células-combustível que operam diretamente com combustíveis industriais, sem necessidade de reforma. O tipo mais desenvolvido é a DMFC – Direct Methanol Fuel Cell (Célula-Combustível de Metanol Direto), a qual é semelhante a PEMFC por apresentar um eletrólito polimérico sólido. Sua principal diferença reside no fato da

DMFC utilizar metanol puro como combustível ao invés de hidrogênio. Essa tecnologia ainda apresenta alguns problemas operacionais, mas se apresenta como uma alternativa promissora para um futuro próximo.

A Tabela 2.1 mostra as principais características, a Tabela 2.2 apresenta as reações químicas e a Tabela 2.3 mostra a faixa de aplicação de cada um desses tipos de célula-combustível.

Tabela 2.1 - Características dos diversos tipos de células-combustível.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Polímero de ácido sulfônico perfluorinado	Hidróxido de potássio (35 – 85%)	Ácido fosfórico concentrado	Carbonato fundido	Óxido sólido cerâmico
Temperatura de operação	30 – 120°C	65 – 220°C	205°C	650°C	600 – 1000°C
Transportador de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ⁻³	O ⁻²
Reformador	Externo	Externo	Externo	Interno ou externo	Interno ou externo
Componentes primários	Baseados em carbono	Baseados em carbono	Baseados em grafite	Baseados em aço inóx	Cerâmicos
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Níquel	Titanato de cálcio
Eficiência	40 – 50%	40 – 50%	40 – 50%	>60%	>60%

Tabela 2.2 - Reações químicas que ocorrem nos diversos tipos de células-combustível.

Tipo	Reação no ânodo	Reação no cátodo
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Tabela 2.3 - Faixa de aplicação de cada tecnologia de célula-combustível.

	Equipamentos eletrônicos portáteis			Carros, barcos, sistemas de cogeração domésticos			Sistemas de geração distribuída/cogeração	
Potência	1 W	10 W	100 W	1 kW	10 kW	100 kW	1 MW	10 MW
Faixa de aplicação das diferentes tecnologias	PEMFC							
				AFC				
					PAFC			
							MCFC	
						SOFC		

Os subitens que seguem, apresentam uma descrição sucinta de cada um dos tipos de célula-combustível citados. No item 2.5 é apresentada uma descrição detalhada das células-combustível tipo PEM.

2.4.1. PEMFC – Célula-Combustível de Membrana de Troca de Prótons

Também conhecidas como Células-Combustível de Eletrólito Polimérico – PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) e como Células-Combustível de Polímero Sólido – SPFC (Solid Polymer Fuel Cell).

São caracterizadas pela simplicidade, sendo seu eletrólito, um polímero sólido imóvel (geralmente de ácido sulfônico fluorinado). Seus problemas com corrosão são mínimos, já que o único líquido presente na célula é a água. Necessita de controle sobre a umidificação da membrana e sobre a temperatura de operação para manter sua performance. Além disso, são altamente sensíveis à presença de CO nos gases de alimentação. Suas características detalhadas serão abordadas no item 2.5, já que este tipo de célula-combustível é o objeto de estudo do presente trabalho.

2.4.2. AFC – Célula-Combustível Alcalina

Sua temperatura de operação geralmente é mais alta que das PEMFC, mas mesmo assim é considerada uma célula de “baixa temperatura”, não sendo possível fazer reforma de combustíveis em seu interior. Seu eletrólito é constituído de solução aquosa de hidróxido de potássio com concentrações que variam de acordo com a temperatura de operação (35 a 85% em massa). O eletrólito fica retido numa matriz (geralmente de asbestos). Foi utilizada em diversos veículos espaciais tripulados. Seu principal problema operacional é a sensibilidade à presença de CO₂ nos gases de alimentação.

2.4.3. PAFC – Célula-Combustível de Ácido Fosfórico

Foi o primeiro tipo de célula-combustível a ser produzido em escala comercial, existindo diversos sistemas da ordem de 200 kW instalados ao redor do mundo. Seu eletrólito é composto de ácido fosfórico com concentração de 100% e sua temperatura de operação fica na ordem dos 200°C, o que impede a reforma interna de combustíveis industriais para obtenção do hidrogênio. O eletrólito fica retido numa matriz de carbetto de silicone.

2.4.4. MCFC – Célula-Combustível de Carbonato Fundido

O eletrólito desse tipo de célula-combustível em geral é uma combinação de carbonatos alcalinos, os quais ficam retidos numa matriz cerâmica de LiAlO_2 . Sua temperatura de operação fica acima dos 600°C , o que permite que a reforma do combustível seja realizada no interior da célula. Nessa temperatura, os carbonatos alcalinos formam um sal fundido altamente condutor de íons. Os eletrodos não necessitam de metais nobres como catalisadores.

2.4.5. SOFC – Célula-Combustível de Óxido Sólido

O eletrólito desse tipo de célula-combustível é um óxido sólido metálico não poroso, usualmente a base de zircônia (Zr_2O_3) estabilizada com ítria, onde ocorre a condução de íons de oxigênio. Devido às altas temperaturas desse tipo de célula-combustível, a reforma do combustível pode ser interna. Existem dois tipos de células SOFC: ITSOFC – Célula-Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária e TSOFC – Célula-Combustível de Óxido Sólido Tubular.

2.5. Células-Combustível tipo PEM

As células-combustível do tipo Membrana de Troca de Prótons – PEMFC – ou simplesmente células PEM, geralmente são utilizadas em sistemas de geração distribuída de energia elétrica, em automóveis e em sistemas portáteis de geração (laptops, celulares, etc), devido sua baixa temperatura de operação, tamanho compacto, baixo peso, partida rápida, longa vida útil dos stacks e sua capacidade de trabalhar em regime descontínuo e com altas densidades de corrente (Ghenciu, 2002). Podem também ser aplicadas em sistemas de cogeração para produção de água quente e/ou água gelada, se associada a um chiller de absorção. Tais aplicações são interessantes para hospitais, hotéis, centros comerciais, etc.

O limite de temperatura de operação deste tipo de célula-combustível é imposto pelo polímero do qual o eletrólito é composto. No caso dos eletrólitos atualmente utilizados, essa temperatura não deve ultrapassar o valor de 125°C , para manter sua estabilidade térmica e química (Fuel Cell Handbook, 2002). Na prática, a temperatura de operação geralmente fica abaixo de 100°C para prevenir o ressecamento da membrana por evaporação da água produzida. Para trabalhar em temperaturas maiores, é necessária uma taxa de compressão maior dos gases reagentes, o que pode consumir grande parte da energia gerada. Devido à essa baixa temperatura de operação, existe a necessidade de utilização de catalisadores

para que as reações químicas ocorram. A platina é o catalisador geralmente utilizado, tendo grande impacto no custo desse tipo de célula.

A primeira utilização das células PEM foi no programa espacial da Nasa denominado Gemini (1962-1965), quando um equipamento de 1kW_{el} desenvolvido pela General Electric (GE) gerava energia elétrica e água potável para a tripulação (Hoogers, 2003). A vida útil dessas células era de apenas 500 horas, tempo suficiente para o cumprimento das missões (Warshay, 1990). Devido à baixa vida útil e a dificuldade de gerenciamento de água da membrana, nas missões seguintes ela perdeu espaço para as células alcalinas. Como seu custo de fabricação era muito elevado em relação ao custo de outros tipos de células, a General Electric não prosseguiu no seu desenvolvimento comercial. Nas duas décadas seguintes seu desenvolvimento ficou praticamente estagnado, sendo retomado somente no início da década de 90 (Prater, 1990).

Para se ter uma idéia da evolução dessa tecnologia, nas missões Gemini a densidade de corrente não passava de 50 mA/cm^2 , enquanto que as células PEM atuais atingem densidades superiores a 1000 mA/cm^2 (0,7 V), utilizando cargas de catalisadores cerca de 100 vezes menores que as usadas na época (Hoogers, 2003).

O combustível utilizado por esse tipo de célula-combustível é o hidrogênio, sendo que em certas aplicações, geralmente a mesma deve ser acoplada a um reformador de combustíveis industriais. Um inconveniente enfrentado quando se trabalha com um reformador acoplado a este tipo de célula-combustível, é a sua sensibilidade à presença de monóxido de carbono. Quando o gás reformado contém CO, este é adsorvido na superfície das partículas do catalisador, prejudicando as reações de oxidação do hidrogênio no ânodo, o que leva a uma queda na eficiência da célula (Zhigang et al, 2003). Experimentos comprovaram também que pequenas quantidades de CO podem eventualmente atravessar a membrana, prejudicando também as reações no cátodo (Zhigang et al, 2003). Dessa forma, caso se utilize um reformador acoplado à célula-combustível, é necessária uma análise criteriosa da composição do gás de síntese, para assegurar que os níveis de CO estejam abaixo dos limites recomendados pelo fabricante da célula. Segundo Ghenciu (2002), a concentração de CO para evitar envenenamento de células PEM, deve ser menor que 50 ppm. Testes experimentais mostram que mesmo quantidades abaixo de 10 ppm podem afetar o desempenho da célula (Fuel Cell Handbook, 2002). Para aumentar a resistência da célula, geralmente são utilizados eletrodos que contém rutênio associado à platina, os quais podem apresentar tolerância acima de 200 ppm de CO (Fuel Cell Handbook, 2002). Qi et al (2002) e Zhigang et al (2003) estudaram a influência da adição do rutênio no aumento da resistência à contaminação pelo CO.

Um dos maiores desafios dos pesquisadores e empresas que trabalham com essa tecnologia, é o desenvolvimento de eletrólitos que possam trabalhar em temperaturas mais elevadas, de forma a reduzir a sensibilidade ao CO e aumentar sua aplicabilidade e

competitividade em sistemas de cogeração (Acre, 2001). Novas perspectivas apontam para o desenvolvimento de membranas com capacidade de operar com temperaturas da ordem de 160°C (Fuel Cell Handbook, 2002). Nessa faixa de temperatura, além das vantagens citadas acima, a necessidade de catalisadores tende a diminuir, o que pode levar a reduções no custo do equipamento.

Esse tipo de célula-combustível é composto basicamente por placas de grafite que são pressionadas contra um conjunto membrana-eletrodos (MEA). Estas placas contêm ranhuras, responsáveis pela distribuição dos gases reagentes para os eletrodos. Além disso, essas placas devem ser condutoras de eletricidade e de calor, de forma que os elétrons possam ser conduzidos até as placas coletoras de corrente (placas bipolares) e o calor possa ser conduzido até o sistema de resfriamento. A Figura 2.5 mostra a seção transversal de uma célula-combustível tipo PEM, onde se pode identificar as placas coletoras de cobre, as placas de grafite com os respectivos canais para distribuição dos gases reagentes, as camadas difusoras de gás (ou substratos), as camadas catalíticas e a membrana condutora de prótons.

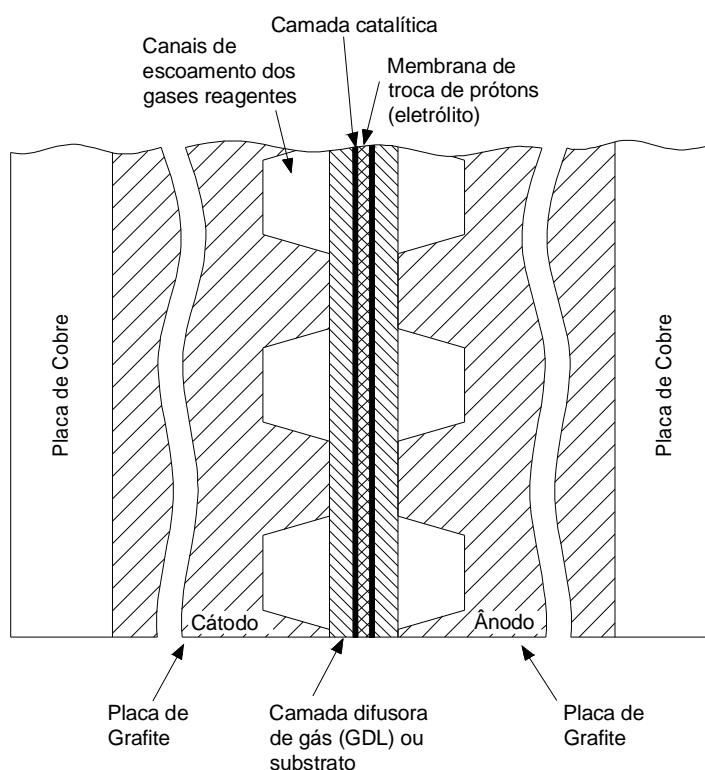


Figura 2.5 - Seção transversal de uma célula-combustível tipo PEM.

O conjunto membrana-eletrodos é considerado o coração do sistema. No ânodo, o hidrogênio é dissociado cataliticamente através da reação [2.4]:



Os íons de hidrogênio então passam através do eletrólito (membrana) para o cátodo, onde são combinados cataliticamente com o oxigênio e com os elétrons provenientes do circuito externo (ou da célula adjacente), formando água, de acordo com a reação [2.5]:



Ainda faltam dados precisos sobre a vida útil desse tipo de célula, já que é uma tecnologia recente e que está em processo contínuo de desenvolvimento. De acordo com Acres *et al* (2001), a taxa de decréscimo da voltagem é menor que 0,3% a cada 1000 h de operação. Para aplicações práticas em sistemas de geração estacionária, a vida útil dos componentes de ser de pelo menos 40.000 horas de operação (Carrette *et al*, 2001). Segundo o Fuel Cell Handbook (2002), existem registros de células PEM que operaram mais de 25000 horas em pressão ambiente, sem umidificação e sem sistema de resfriamento.

Na Tabela 2.4 é apresentada uma descrição das funções dos principais componentes do conjunto membrana-eletrodos (MEA – *Membrane Electrode Assembly*) de uma célula-combustível tipo PEM.

Tabela 2.4 - Descrição dos componentes de um conjunto membrana-eletrodos.

Componente	Funções
Camada difusora de gás do ânodo (GDL)	Suprimento e distribuição do combustível (hidrogênio)
	Condução dos elétrons
	Remoção de calor da zona de reação
	Suprimento de vapor d'água para a membrana
Camada catalítica do ânodo	Catálise da reação do ânodo [3.1]
	Condução de prótons para a membrana
	Condução de elétrons para o GDL (ânodo)
	Transporte de água para a membrana
	Transporte de calor
Membrana de troca de Prótons (Eletrólito)	Condução dos prótons para o cátodo
	Transporte de água
	Isolante elétrico/eletrônico
Camada catalítica do cátodo	Catálise da reação do cátodo [3.2]
	Transporte de oxigênio para a região de reação
	Condução de prótons da membrana para a região de reação
	Condução de elétrons do GDL (cátodo) para a zona de reação
	Remoção de água da zona de reação para o GDL (cátodo)
	Geração e remoção de calor
Camada difusora de gás do cátodo (GDL)	Suprimento e distribuição do oxidante (oxigênio/ar)
	Condução dos elétrons até a zona de reação
	Remoção de calor da zona de reação
	Transporte de água (líquido/vapor)

Nos itens que seguem, é feita uma descrição detalhada do eletrólito, dos eletrodos, do gerenciamento de água da membrana, do controle de temperatura das células PEM, da produção, transporte e armazenamento do hidrogênio e dos aspectos mecânicos e eletrônicos das células PEM.

2.5.1. Eletrólito

A membrana ou eletrólito das células-combustível tipo PEM é um polímero sólido, de forma que problemas com corrosão são raros. Além de servir como comunicação iônica entre o ânodo e o cátodo, ela também tem a função de separar os dois gases reagentes e de fazer o isolamento elétrico dos dois eletrodos. Este tipo de eletrólito permite rápido transporte de prótons e altas densidades de corrente (Hoogers, 2003).

As células PEM não são sensíveis à orientação espacial, pois uma vez posicionado, o polímero sólido não se redistribui, difunde ou evapora, o que permite sua aplicação para suprimento de cargas intermitentes e que variam rapidamente (Hoogers, 2003).

A migração dos prótons de hidrogênio em eletrólitos poliméricos segue dois principais mecanismos, conforme descrito por Hoogers (2003). No caso mais comum, a migração dos prótons requer a dinâmica translacional de espécies maiores. Para o caso da água, o próton se difunde através do eletrólito associado a um “veículo” (H_3O^+).

As primeiras membranas utilizadas eram de ácido sulfônico com poliestireno, as quais apresentavam sérios problemas de gerenciamento de água e uma curta vida útil (Hoogers, 2003). No final da década de 1960, a empresa DuPont lançou a membrana de ácido sulfônico perfluorinado, que passou a ser vendida com o nome Nafion[®]. As membranas Nafion[®] consistem de uma base de politetrafluoretileno polimerizado (PTFE), registrado pela DuPont como Teflon[®], ligada através de átomos de oxigênio a um poliéter vinil perfluorinado que contém um grupo ácido sulfônico no final da cadeia, conforme pode ser observado na Figura 2.6. O grupo ácido sulfônico (SO_3H^+) no final da cadeia é o responsável pela capacidade de troca de prótons do polímero (Hoogers, 2003), de forma que a condutividade iônica do eletrólito é controlada pelo número de grupos apresentado (Fuel Cell Handbook, 2002).

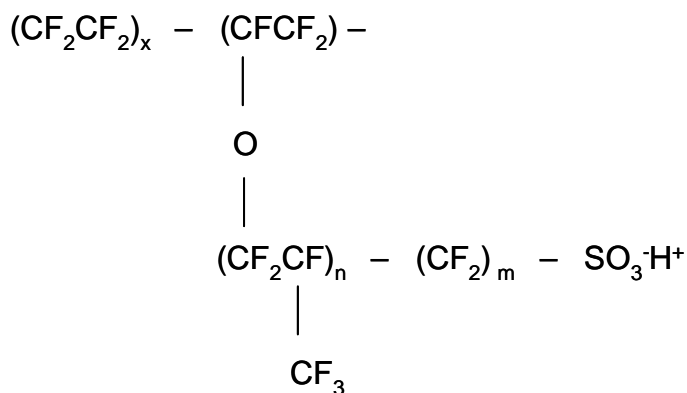


Figura 2.6 - Estrutura de um poliéter vinil perfluorinado.

O transporte iônico dessas membranas, além de depender das ligações químicas, depende também da quantidade de água presente na mesma. Dessa forma, existe a necessidade de um gerenciamento de água eficiente nas células PEM. Além da condutividade de prótons, a permeabilidade dos gases e as propriedades mecânicas da membrana também são influenciadas pela quantidade de água presente na mesma (Fuel Cell Handbook, 2002).

2.5.2. Eletrodos

O ânodo e o cátodo das células-combustível tipo PEM modernas são eletrodos difusores de gás (GDE's – *Gas Diffusion Electrodes*). São constituídos por uma fina camada porosa de grande área catalítica, associada a uma camada difusora de gás (GDL – *Gas Diffusion Layer*), também conhecida como substrato, a qual é condutora de eletricidade (Hoogers, 2003). Em geral, os GDL's são vendidos separadamente do conjunto membrana-eletrodos (MEA – *Membrane Electrode Assembly*). No presente texto, por conveniência, define-se por MEA todo o conjunto formado pelo eletrólito, pelas camadas catalíticas e pelos GDL's. Nessa configuração, os eletrodos são compostos pelos conjuntos formados pelas camadas catalíticas e pelos GDL's.

As funções dos eletrodos estão descritas na Tabela 2.4, anteriormente apresentada. Basicamente os GDL's permitem que os reagentes alcancem as zonas de reação, distribuindo cada reagente uniformemente por toda a área da respectiva camada catalítica. Após as reações ocorrerem, os GDL's conduzem os elétrons e o calor liberado, fazendo a ligação da zona de reação com as placas coletoras e com o sistema de resfriamento. No cátodo, o GDL tem a função adicional de remover parte da água produzida. No ânodo, tem também a função de conduzir os elétrons gerados na região dos canais de escoamento até a estrutura da placa de grafite, reduzindo assim as perdas ôhmicas.

Papéis de fibra de carbono e tecidos de carbono são os materiais mais comuns para utilização como GDL's. Ambos são bons condutores de eletricidade, sendo os tecidos de carbono mais flexíveis que os papéis de fibra de carbono (Campbell et al, 1999). Tecidos de carbono têm vantagens em sistemas de alto desempenho, devido ao melhor gerenciamento de água da membrana (Ralph et al, 1997). É recomendável recobrir o material com PTFE para evitar encharcamento, principalmente no cátodo (Mosdale et al, 1994). Adicionalmente, a presença de PTFE nos eletrodos aumenta a capacidade de transferência dos íons H^+ do ânodo para o eletrólito e deste para o cátodo.

Na zona de reação, encontram-se as partículas de catalisador, responsáveis pelas reações dos gases reagentes em baixas temperaturas. Conforme já comentado, o principal catalisador utilizado atualmente é a platina.

2.5.3. Gerenciamento de Água na Membrana

As células-combustível do tipo PEM necessitam que seu eletrólito contenha uma quantidade suficiente de água, necessária para que sua condutividade de prótons seja mantida (Zhigang et al, 2002). Além disso, a permeabilidade dos gases reagentes e demais propriedades mecânicas da membrana dependem da sua umidificação. Por outro lado, essa quantidade de água não pode ser exagerada, para evitar seu encharcamento, o que levaria ao aumento da sua espessura e à obstrução dos poros dos eletrodos com água, ocasionando a redução da eficiência da célula-combustível. Dessa forma, um balanço de água é necessário durante sua operação, para que um bom desempenho seja alcançado.

Caso não haja uma umidificação permanente da membrana, esta acaba ressecando. Para entender este efeito é necessário recorrer à definição de umidade relativa (f), que pode ser definida pela seguinte equação:

$$f = \frac{P_w}{P_{sat}}, \quad [2.6]$$

onde:

P_w = Pressão parcial da água [kPa];

P_{sat} = Pressão de vapor saturado [kPa].

A Figura 2.7 mostra a variação da pressão de vapor saturado da água em função da temperatura, onde pode ser observado um rápido crescimento não linear com o aumento dessa temperatura.

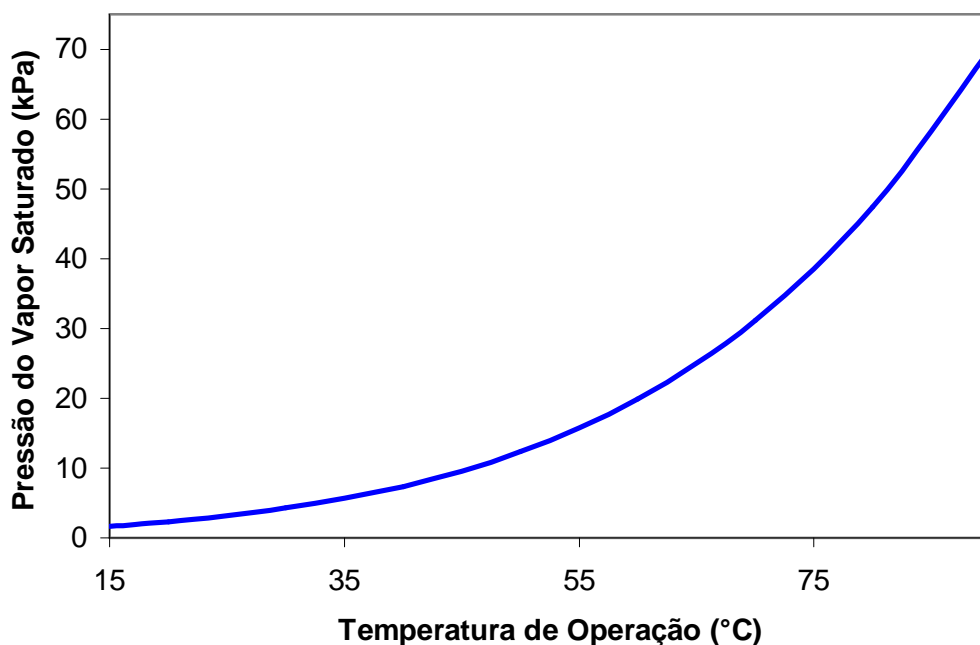


Figura 2.7 - Pressão do vapor saturado em função da temperatura de operação.

Se por exemplo, ambos os gases reagentes estiverem entrando na célula-combustível numa temperatura de 20°C e com 70% de umidade relativa, pelos valores da Figura 2.7 e utilizando a Equação [2.6], a pressão parcial da água presente nos gases é de 1,64 kPa. Se a temperatura de operação da célula for de 60°C e considerando que a pressão parcial da água permanece constante, então, pela Equação [2.6], a umidade relativa dos gases passa a ser de 8% (Larminie e Dicks, 2000). Ou seja, os gases tornam-se muito secos.

A movimentação de água no interior da célula-combustível pode ocorrer das seguintes formas:

- Água é produzida dentro do cátodo, através da reação [2.5];
- Água pode ser injetada na célula através da umidificação externa do hidrogênio;
- Água pode ser injetada na célula através da umidificação externa do oxigênio (ar);
- Água pode fluir do cátodo para o ânodo através do eletrólito;
- No sentido inverso, água pode ser dragada do ânodo para o cátodo, através do eletrólito;
- Água pode ser arrastada do ânodo pelo hidrogênio em excesso;
- Água pode ser removida do cátodo pelo oxigênio (ar) em excesso.

Parte da água produzida pela reação que ocorre no interior da célula é utilizada na umidificação do eletrólito, mas grande parte acaba sendo arrastada pelo escoamento de oxigênio (ar) que é injetado em excesso no cátodo (Kordesch e Simader, 1996). Dessa

forma, torna-se necessário utilizar métodos alternativos de umidificação do eletrólito. Diversos métodos de umidificação são citados na literatura. Segundo Hoogers (2003), umidificadores por borbulhamento dos gases reagentes, umidificadores por evaporação d'água e umidificadores com membrana ou feixe de fibras são os tipos mais utilizados.

O sistema de umidificação por borbulhamento é o tipo mais simples que existe. Consiste basicamente no borbulhamento dos gases reagentes em recipientes individuais estanques com água purificada em seu interior. Não é um método muito eficiente de umidificação, pois o único controle que se pode ter é sobre a temperatura de umidificação. O aumento dessa temperatura tende a melhorar a taxa de umidificação. Esse tipo de umidificador não é recomendado para sistemas mais complexos, sendo utilizado principalmente em bancadas experimentais de laboratórios, devido ao baixo custo em relação aos outros sistemas. A célula-combustível utilizada na parte experimental do presente trabalho conta com um sistema de umidificação deste tipo, sendo os seus detalhes descritos no Apêndice I.

O método de umidificação por evaporação d'água, consiste num sistema que injeta vapor d'água saturada nos escoamentos dos gases reagentes. Tanto nesse sistema quanto no anteriormente citado (borbulhamento), a umidificação pode ser feita apenas no escoamento do hidrogênio (lado do ânodo) ou em ambos os escoamentos.

O sistema de umidificação por membrana ou feixes de fibras consiste de uma membrana semipermeável em contato simultâneo com o gás que se quer umidificar e com um reservatório com água. Conforme o gás é conduzido pela membrana, sua umidade relativa aumenta até atingir a condição de saturação (Hoogers, 2003). Para um melhor desempenho, é recomendável que os escoamentos fiquem em contra-corrente (Strasser, 1993). Pode-se utilizar também carbono ativo nos canais de passagem da água de umidificação, para purificação da mesma in loco (Kabasawa, 2001).

Existem ainda sistemas que combinam umidificação e resfriamento da célula-combustível. Basicamente consistem de uma placa de resfriamento/umidificação na qual a água de resfriamento remove calor em um dos lados e umidifica o gás reagente do outro lado (Vitale & Jones, 2000). A evaporação da água no lado da umidificação melhora o resfriamento da célula.

2.5.4. Controle da Temperatura de Operação

Conforme já citado, a temperatura de operação das células-combustível deve ser mantida constante. Para isso, um controle eficiente dessa temperatura é necessário. Diversos tipos de sistemas de resfriamento são descritos na literatura. Em sistemas portáteis de geração e em bancadas experimentais mais simples, que geralmente trabalham com baixas densidades de potência utilizando ar como oxidante, o cátodo é aberto para o

ambiente e a célula é resfriada com o próprio ar de alimentação, soprado por um ventilador (Hoogers, 2003). Em células-combustível tipo PEM menores que 100 W, com construção aberta (espaçamento entre stacks), é possível utilizar convecção natural para resfriamento, sem utilização de ventilador auxiliar (Larminie e Dicks, 2000). Segundo Hoogers (2003), em sistemas sujeitos a altas densidades de potência, sistemas de resfriamento com circulação de água por canais usinados nas placas de grafite são obrigatórios.

Pesquisadores da Sanyo Electric sugeriram um sistema de resfriamento por evaporação da água, mas não conseguiram resultados satisfatórios para células de maior porte ou que trabalham com altas densidades de potência (Hamada et al, 1996).

A célula PEM analisada neste trabalho, por se tratar de um equipamento experimental, contém resistência elétrica auxiliar para aquecer a célula quando esta trabalha em baixas densidades de corrente. A partir de um certo ponto, o calor gerado pela célula é suficiente para manter a temperatura de operação e a resistência é desligada. Porém, como esta célula não apresenta sistema de resfriamento auxiliar (apenas convecção natural), quando a densidade de corrente aproxima-se de 1000 mA/cm^2 (máxima densidade admissível pela bancada), o calor gerado pela reação química que ocorre no interior da célula não é suficientemente dissipado, fazendo com que a temperatura da mesma aumente, prejudicando seu desempenho.

Para solucionar este problema, algumas alternativas estão sendo estudadas. A alternativa mais simples seria a instalação de aletas nas superfícies laterais das placas de cobre, com ventiladores auxiliares acoplados a essas aletas. Além desta estão sendo estudadas alternativas que utilizam sistemas de bombeamento capilar e sistemas Peltier. Estudos preliminares foram realizados (Steidel, 2005), com o intuito de estimar a quantidade de calor que deve ser removida da célula para manter sua temperatura de operação constante.

2.5.5. Produção de Hidrogênio

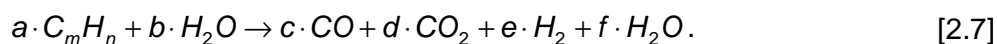
O combustível utilizado pelas células-combustível tipo PEM é o hidrogênio, o qual não se encontra disponível na natureza em quantidades significativas, além de ser de difícil armazenagem. Existem diversas formas de obtê-lo, sendo a mais conhecida a eletrólise da água, a qual é inviável para a maioria das aplicações práticas devido aos altos custos associados e ao balanço energético global ser negativo. Atualmente o método mais estudado para obtenção de hidrogênio consiste na reforma de combustíveis industriais, já que estes se encontram disponíveis a preços competitivos. Biomassa gaseificada, etanol, gás natural, gasolina e carvão gaseificado são exemplos de combustíveis utilizados em reformadores para produção de hidrogênio.

Considerando a biomassa, merece destaque o etanol, pelo domínio da tecnologia de produção no Brasil, e o biogás, pela redução do impacto ambiental da emissão desse gás em aterros sanitários e em áreas rurais onde ocorre acúmulo de dejetos orgânicos.

Reforma com vapor d'água, oxidação parcial e reforma auto-térmica são os processos de reforma geralmente empregados, mas que além de H_2 produzem também CO e CO_2 como subprodutos. A reforma com vapor d'água apresenta a maior taxa de produção de hidrogênio entre as alternativas citadas (Ming et al, 2002). Abaixo segue uma breve descrição dos processos de reforma e de outros métodos de obtenção de hidrogênio. Também é apresentada uma breve descrição dos métodos para transporte e armazenagem desse combustível.

2.5.5.1. Reforma com Vapor d'Água:

A reforma com vapor d'água é uma reação fortemente endotérmica, na qual o combustível a ser reformado reage com o vapor na presença de um catalisador, conforme a reação química abaixo:



Esse processo produz um gás de síntese com concentrações relativamente altas de hidrogênio (>50%), sendo que a pressão e temperatura do reformador devem ficar entre 3 e 25 atm e 700 e 850°C, respectivamente. A reforma é favorecida pelo aumento da relação vapor/carbono, que é expressa pela razão molar entre a quantidade de moles de vapor e de combustível. Em geral, cerca de 25% do total de combustível consumido é utilizado para o fornecimento de calor para a reação, através de um trocador de calor indireto.

Para o caso da reforma de metano, temos a seguinte reação química teórica endotérmica [$\Delta H = 206,16$ kJ/mol] (Ogden, 2002):



O gás de síntese produzido pelo reformador contém quantidades de CO acima do aceitável para as células-combustível tipo PEM. A Figura 2.8 (Choudhary, 2002) mostra um diagrama com as várias etapas de purificação do gás de síntese após a reforma, de forma a assegurar que uma concentração aceitável de CO esteja presente neste gás quando o mesmo for injetado na célula-combustível. Quando o combustível a ser reformado contém enxofre na sua composição química, é necessária uma unidade de dessulfurização antes do reformador.

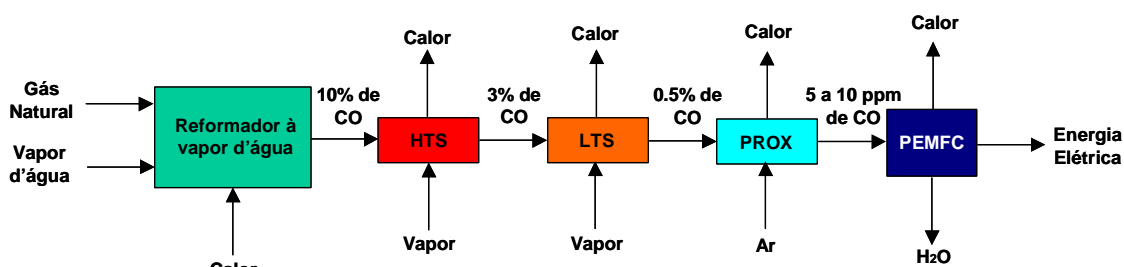


Figura 2.8 - Diagrama esquemático do reformador de combustível com vapor d'água acoplado a uma célula-combustível tipo PEM.

Neste tipo de reformador, quando se trabalha com gás natural, o combustível reage com vapor d'água numa temperatura constante de aproximadamente 700°C. Essa reação catalítica é altamente endotérmica e o hidrogênio sai misturado com outros subprodutos (CO, CO₂, H₂O, N₂, etc). A quantidade de CO presente nesse gás se situa em torno de 10%, dependendo das condições de operação do reformador. Após sair do reformador, o gás entra nos reatores de troca água-gás (WGS). Geralmente há dois WGS, um de alta temperatura (HTS) que trabalha entre 350°C e 550°C (catalisador tipo Fe₂O₃/CrO₃) e outro de baixa temperatura (LTS) que trabalha entre 200°C e 300°C (catalisador tipo CuO/ZnO/Al₂O₃). Nesses reatores ocorre a seguinte reação catalítica exotérmica [$\Delta H^0_{298K} = -41,15 \text{ kJ/mol}$] (Ogden, 2002):



Do HTS o escoamento de gás reformado resultante sai com uma concentração de 1,5 a 4% de CO e do LTS o gás sai com uma concentração de 0,5 a 1% de CO. Após sair do LTS, o gás reformado, que segundo Ghenciu (2002) contém de 40 a 75% de H₂, vai para um reator de oxidação preferencial (PROX) que trabalha em temperaturas entre 120°C e 150°C. Neste reator a concentração de CO é reduzida para valores na faixa de 5 a 10 partes por milhão (ppm) através da seguinte reação catalítica exotérmica [$\Delta H^0_{298K} = -283,6 \text{ kJ/mol}$] (Ghenciu, 2002):



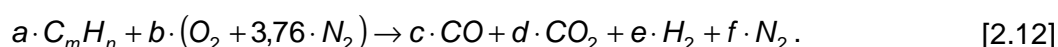
Como as reações que ocorrem no HTS, no LTS e no PROX são exotérmicas, estes equipamentos precisam ser resfriados, sendo que o calor residual produzido pode ser utilizado para produção de vapor para a reforma do combustível. O HTS e o LTS são equipamentos muito caros e na maioria das vezes tornam-se proibitivos em instalações de

pequena escala (Choudhary, 2002). No PROX deve-se tomar cuidado para que seja minimizada a oxidação do hidrogênio (Holt, 2002), representada pela seguinte reação exotérmica [$\Delta H_{298K}^0 = -241,83 \text{ kJ/mol}$]:



2.5.5.2. Reforma por Oxidação Parcial

Neste tipo de reforma, o combustível reage com uma quantidade sub-estequiométrica de oxigênio, conforme a reação química abaixo:



Essa reação é fortemente exotérmica, resultando em temperaturas da ordem de 1000 °C, o que dispensa a presença de trocadores de calor e de catalisadores, apesar destes serem indicados para aumento da eficiência.

São mais compactos que os reformadores com vapor d'água, mas apresentam eficiência inferior, devido às altas temperaturas associadas e ao calor desperdiçado.

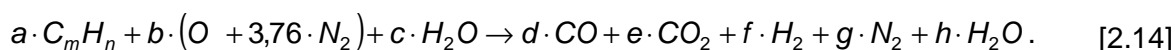
Para a reforma do metano utilizando oxigênio puro, temos a seguinte reação química [$\Delta H = -36,0 \text{ kJ/mol}$] (Ogden, 2002):



Quando se trabalha com células PEM acopladas a este tipo de reformador, assim como no caso do reformador com vapor d'água, são necessários os mesmos processos de purificação do gás reformado (HTS, LTS e PROX), conforme mostrado na Figura 2.8.

2.5.5.3. Reforma Auto-Térmica

Este processo combina os efeitos térmicos da reforma a vapor e da oxidação parcial. A reforma a vapor absorve parte do calor gerado na oxidação parcial, resultando geralmente em um processo ligeiramente exotérmico, o qual ocorre na presença de um catalisador, que determina a extensão da oxidação parcial e da reforma a vapor. A reação é indicada pela equação abaixo:



Nesse caso, também não existe a necessidade de trocadores de calor indiretos, o que os torna mais simples e compactos que os reformadores a vapor d'água. Sua eficiência na produção de hidrogênio é intermediária entre os dois casos anteriormente citados.

Também nesse caso, são necessárias as três etapas seguintes de purificação do gás de síntese (HTS, LTS e PROX) apresentadas na Figura 2.8, quando se trabalha com este tipo de reformador acoplado a células-combustível do tipo PEM.

2.5.5.4. Eletrólise da Água

A água pode ser considerada uma fonte inesgotável de hidrogênio. A eletrólise é o processo inverso do que ocorre numa célula-combustível, ou seja, o processo pode ser representado pela seguinte reação [$\Delta H_{298K}^0 = + 241,83 \text{ kJ/mol}$]:



Na prática industrial, apenas uma pequena parcela do hidrogênio produzido no mundo provem da eletrólise da água (Kordesch e Simader, 1996). Neste processo, energia elétrica é utilizada para quebrar a molécula da água e produzir hidrogênio, tendo como subproduto o oxigênio. A principal desvantagem desse processo é o balanço global negativo, devido às eficiências dos sistemas de conversão. Ou seja, como o sistema eletrolisador e a célula-combustível têm eficiências abaixo de 100%, a quantidade de energia elétrica utilizada para a produção do hidrogênio é maior do que a energia que é gerada a partir da sua utilização como fonte de energia. No caso do Brasil, tendo em vista épocas favoráveis em que os reservatórios estão cheios, é pertinente a alternativa de eletrólise, uma vez que o excesso de água é liberado pelos vertedouros. Também a energia elétrica produzida em excesso por outras fontes renováveis, tais como usinas eólicas e fotovoltaicas, poderia ser utilizada para eletrólise da água. Em todos estes casos, o hidrogênio produzido seria uma forma de armazenar uma energia que normalmente é desperdiçada.

A Tabela 2.5 (Kordesch e Simader, 1996) apresenta os consumos específicos teóricos de energia para produção de hidrogênio a partir de diversos combustíveis fósseis (reforma) em comparação com o consumo específico para obtenção de hidrogênio a partir da eletrólise da água. Esses valores foram obtidos em 100 kPa e 25°C. São apresentados também o Poder Calorífico Superior (PCS) de cada um dos combustíveis.

Tabela 2.5 - Comparativo entre fontes de obtenção de hidrogênio (Simader e Kordesch, 1996).

	Gás Natural	GLP	Nafta	Óleo Pesado	Carvão	Água
PCS (kJ/kg)	50050	46130	44300	41300	38100	-
Consumo teórico de energia (kJ/mol_{H₂})	41,28	37,50	38,35	59,30	57,15	241,83

Conforme já apresentado no texto, quando hidrogênio e oxigênio reagem numa célula-combustível, produzindo água no estado vapor como subproduto, a energia liberada na reação exotérmica é igual a 241,83 kJ/mol, ou seja, o mesmo valor apresentado na Tabela 2.5 para a reação inversa. Como a célula-combustível apresenta uma eficiência menor que 100%, nem toda essa energia é convertida em energia elétrica. Da mesma forma, como os eletrolisadores apresentam eficiências abaixo de 100%, é necessária uma quantidade maior de energia que aquela apresentada na Tabela 2.5 para produzir a respectiva quantidade de hidrogênio. Assim, o balanço global da reação é negativo.

2.5.5.5. Outros Métodos

Outros métodos de obtenção de hidrogênio são descritos na literatura, dentre os quais pode-se citar a decomposição do metano, a oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados, do carvão gaseificado e do carvão eletrolisado, o processo ferro-vapor, os processos biológicos utilizando microorganismos, etc. Ocorrem também casos reais de produção de hidrogênio em plantas eletroquímicas e petroquímicas, onde o mesmo é um subproduto dos processos (Kordesch e Simader, 1996).

2.5.6. Transporte e Armazenamento de Hidrogênio

Existem diversas formas de armazenamento e transporte do hidrogênio. Em geral, a armazenagem é feita no estado gasoso, no estado líquido ou utilizando metais híbridos (Ming, 2002). A armazenagem no estado gasoso é mais utilizada, mas apresenta o inconveniente da baixa densidade de armazenamento e dos riscos de vazamento, além de alto consumo de energia na compressão o gás (Ming, 2002). A armazenagem no estado líquido é o método mais eficiente que existe na atualidade, devido à alta densidade de armazenamento, mas tem como principal inconveniente o fato de ocorrerem perdas por evaporação (Ming, 2002). Ainda segundo Ming (2002), metais híbridos apresentam-se como métodos confiáveis de armazenamento, livres de perdas, mas que apresentam baixas densidades de armazenamento e necessitam de altas temperaturas para liberarem o hidrogênio. Pesquisas prosseguem para aumentar a densidade de armazenamento dos

atuais 1,7% em peso para algo em torno de 4,5% em peso. Essas porcentagens são representadas pela relação entre o peso do hidrogênio armazenado e o peso total do conjunto formado pelo metal híbrido e hidrogênio contido no mesmo.

Outro método de armazenamento de hidrogênio é o nanotubo de carbono, mas os dados existentes sobre sua capacidade de armazenagem são controversos e suas aplicações práticas são questionáveis (Ming, 2002).

A Tabela 2.6 apresenta as principais características de algumas das diversas formas de armazenamento encontradas.

Tabela 2.6 - Comparativo entre as diversas formas de armazenamento de hidrogênio (Kordesch e Simader, 1996).

Tipo de Armazenagem	Densidade de Energia (kWh/kg)	Tempo de Reabastecimento	Observações
Alta pressão (300 bar)	1,0	10 a 60 minutos	Armazenagem em cilindros de aço
Líquido criogênico (- 253°C)	6,0	Mais de 60 minutos	Perdas por evaporação (2% ao dia)
Metal híbrido	0,4	10 minutos	Consumo de energia (10%)
Metilciclohexano	0,56	10 minutos	Necessidade de hidrogênio para desidratação

A Figura 2.9 mostra os valores correspondentes à massa e volume, requeridos para armazenagem de energia na forma de diferentes combustíveis industriais, relativamente a energia contida em 50 litros de gasolina.

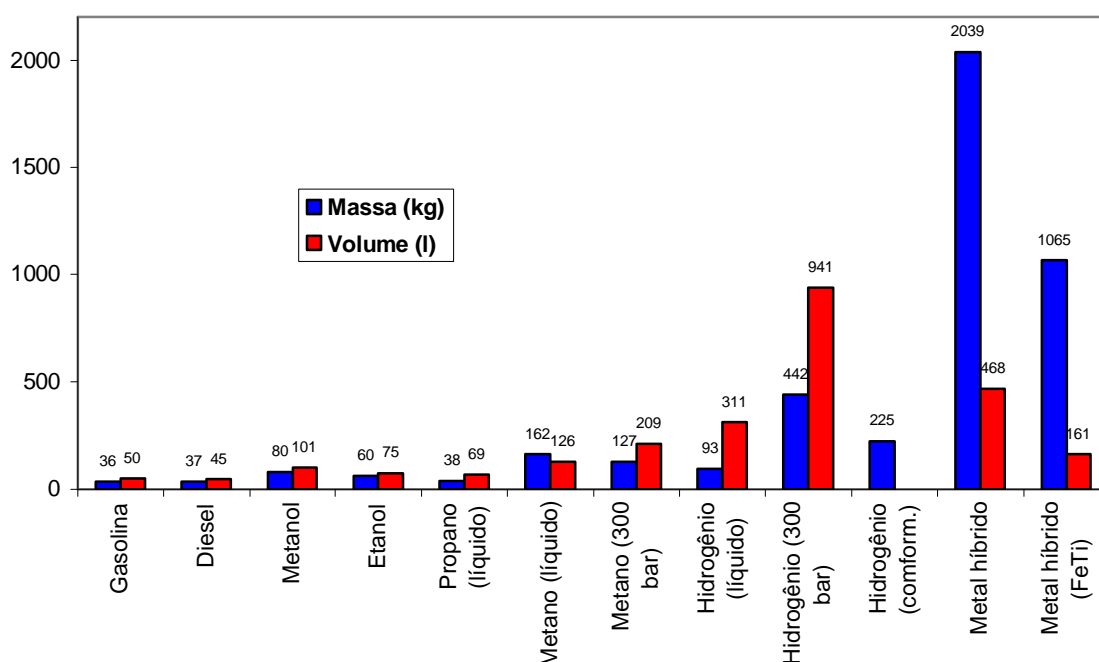


Figura 2.9 - Valores correspondentes de massa e volume requeridos para armazenagem de energia na forma de combustíveis industriais (Hoogers, 2003).

O transporte do hidrogênio pode ser feito através de tubulações, como gás comprimido dentro de cilindros de aço inoxidável ou como líquido criogênico.

2.5.7. Aspectos Mecânicos

O desempenho da célula-combustível é também afetado pela concepção e montagem mecânica dos seus componentes. É importante garantir a circulação efetiva dos reagentes e produtos da reação no interior da célula-combustível. Neste sentido, deve ser dada uma atenção especial ao aperto dos fixadores (parafusos), responsáveis pela pressão que as placas de cobre e de grafite exercem sobre o conjunto membrana/eletrodos (MEA). Além disso, as placas bipolares têm grande influência sobre o desempenho das células-combustível. Larminie e Dicks (2000) fazem uma revisão dos principais materiais e métodos para fabricação de placas bipolares utilizadas em células PEM, tendo como objetivos a redução da resistência, do volume, do peso e dos custos destes componentes. A Figura 2.10 mostra a célula-combustível tipo PEM estudada neste trabalho parcialmente desmontada para substituição do conjunto membrana-eletrodos. As placas douradas são as placas coletoras de cobre e o conjunto preto corresponde às placas de grafite, dentro das quais se encontram os eletrodos e a membrana.

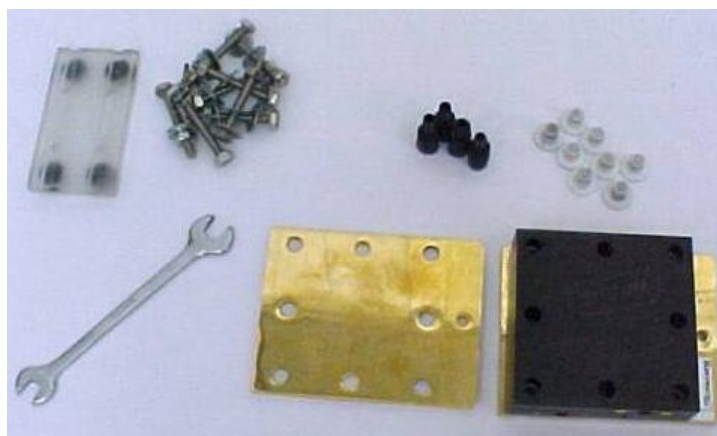


Figura 2.10 - Célula-combustível tipo PEM usada no trabalho, parcialmente desmontada.

Também os canais de escoamento dos gases afetam significativamente o desempenho das células. A Figura 2.11 mostra os canais de escoamento de uma das placas de grafite da célula-combustível mostrada na Figura 2.10. A área total da região na qual os canais estão localizados é de 25 cm².



Figura 2.11 - Canais de escoamento da célula-combustível PEM usada neste trabalho.

A Figura 2.12 mostra a montagem do conjunto membrana-eletrodos entre as placas de grafite da célula-combustível utilizada.

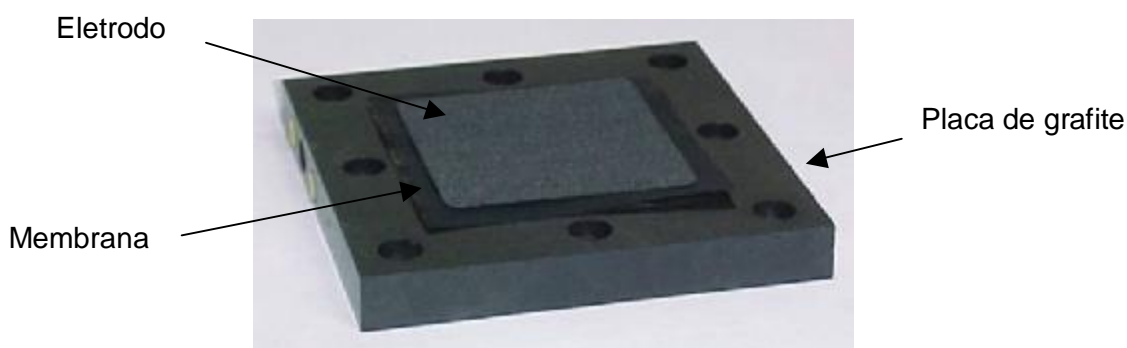


Figura 2.12 - Montagem do conjunto membrana-eletrodos entre as placas de grafite da célula-combustível.

2.5.8. Eletrônica

Células-combustível possuem características estáticas e dinâmicas que as diferenciam dos sistemas convencionais de geração de energia elétrica. Variações bruscas de corrente levam a instabilidades, mesmo em células alimentadas com hidrogênio puro. Em células acopladas a reformadores, o problema ainda é mais grave. Dessa forma, existe a necessidade de desenvolvimento de uma arquitetura de eletrônica de potência adequada, com alta eficiência, alta confiabilidade e baixo custo.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nas células-combustível a energia química do combustível é diretamente convertida em energia elétrica, diferentemente dos ciclos térmicos convencionais, que possuem eficiências térmicas limitadas pelo Ciclo de Carnot. A conversão de energia nas células ocorre em temperatura constante, com os produtos formados na mesma temperatura dos reagentes.

Dessa forma, uma maior quantidade da energia química do combustível é convertida em energia elétrica, ao invés de ser utilizada para aquecer os produtos formados. Isso faz com que a eficiência térmica das células seja superior à eficiência das máquinas térmicas convencionais. Neste capítulo, são abordados aspectos termodinâmicos e eletroquímicos da célula-combustível.

3.1. Aspectos Termodinâmicos

Células-combustível são dispositivos capazes de transformar a energia livre de Gibbs de uma reação de oxidação em energia elétrica. Pode-se demonstrar isso, aplicando-se a 1ª e a 2ª Leis da Termodinâmica no sistema indicado na Figura 3.1.

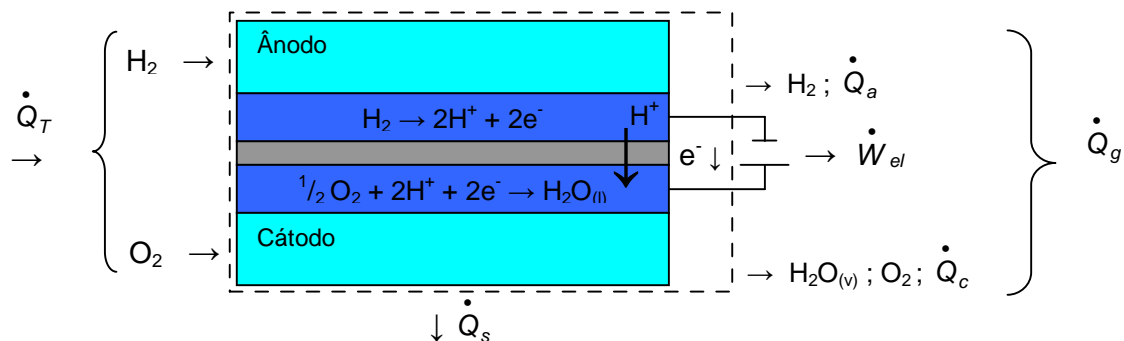


Figura 3.1 - Volume de controle aplicado a uma célula-combustível tipo PEM.

Pela 1ª Lei da Termodinâmica, desprezando-se as variações de energia cinética e potencial, temos que:

$$dQ - dW = dU, \quad [3.1]$$

sendo que,

$$dU = dH - PdV - VdP. \quad [3.2]$$

Considerando o processo como isobárico e substituindo a Equação [3.2], na Equação [3.1] temos que,

$$dQ - dW = dH - PdV . \quad [3.3]$$

Como nas células-combustível ocorrem reações eletroquímicas, o trabalho que aparece na Equação [3.3] é a soma do trabalho elétrico para o transporte das cargas pelo circuito entre o ânodo e o cátodo e o trabalho de expansão dos gases, conforme mostra a Equação [3.4]:

$$dW = dW_{el} + PdV . \quad [3.4]$$

Dessa forma, temos que:

$$dQ - dW_{el} = dH . \quad [3.5]$$

Considerando o processo como reversível, temos pela 2ª Lei que:

$$dQ = TdS . \quad [3.6]$$

Substituindo na Equação [3.5], rearranjando os termos e assumindo o processo como isotérmico, temos então que,

$$dW_{el} = TdS - dH = -dG . \quad [3.7]$$

Integrando a Equação [3.7] entre os estados dos reagentes e dos produtos,

$$W_{el} = - \left(\sum_i G_{P_i} - \sum_j G_{R_j} \right) = -\Delta G . \quad [3.8]$$

Caso os produtos e os reagentes estejam em seu estado de referência (1,0 atm e 25°C), então temos o máximo trabalho líquido obtido na reação global da célula, que é dado pela mudança na Energia Livre de Gibbs entre os produtos e os reagentes neste estado, ou seja,

$$W_{el} = -\Delta G^0 . \quad [3.9]$$

A eficiência termodinâmica de uma célula-combustível pode ser definida como o máximo trabalho elétrico obtido dividido pela energia liberada na reação química no processo isobárico reversível, ou seja:

$$h_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad [3.10]$$

Para uma célula que opera a 25°C e 1 atm, utilizando hidrogênio e oxigênio, a máxima eficiência termodinâmica é de 94,5%. As perdas se devem à geração de entropia devido às reações químicas que ocorrem na célula-combustível. Para uma máquina térmica limitada pelo Ciclo de Carnot alcançar essa mesma eficiência, seria necessário o reservatório quente estar a quase 2000°C (reservatório frio a 25°C). Caso a célula opere a 100°C, a máxima eficiência teórica é de 91,8%.

A Figura 3.2 mostra a eficiência termodinâmica de uma célula-combustível operando com hidrogênio e oxigênio e de uma máquina térmica de Carnot, para diferentes temperaturas de operação. Para este gráfico foi considerada a pressão de 1 atm e a temperatura do reservatório frio como 25°C. As propriedades do hidrogênio e do oxigênio foram obtidas através da tabela Thermo Build da Nasa e com o auxílio do programa Stanjan (Reynolds, 1987).

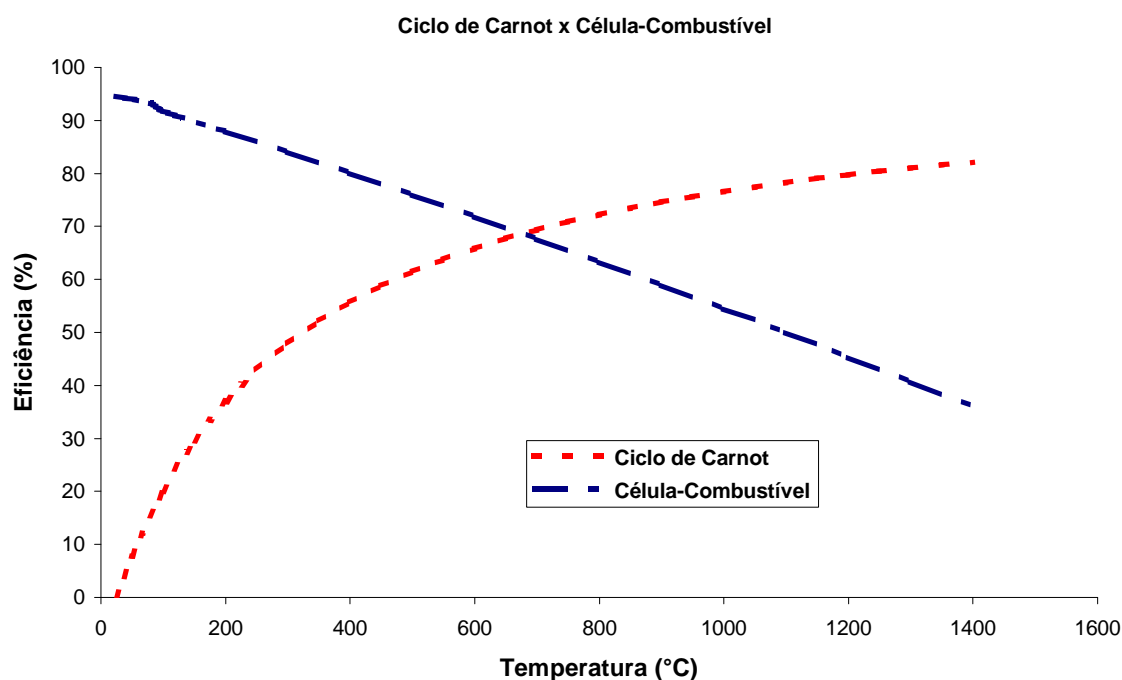


Figura 3.2 - Curvas comparativas das eficiências teóricas em função da temperatura de operação para uma célula-combustível e para uma máquina térmica de Carnot.

3.2. Aspectos Eletroquímicos

O trabalho elétrico produzido pela célula-combustível é proveniente do movimento de elétrons ocasionado por uma diferença de potencial entre os eletrodos, dado pela seguinte equação:

$$W_{el} = n_e \cdot F \cdot (V_{cat} - V_{an}) = n_e \cdot F \cdot e_{cel} \quad [3.11]$$

Onde:

n_e = número de elétrons transferido por mol de combustível;

F = Constante de Faraday (96,485 C/mol) – carga carregada por um mol de elétrons;

e_{cel} = diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo.

A partir da Equação [3.8], tem-se:

$$\Delta G = -n_e \cdot F \cdot e_{cel} \quad [3.12]$$

Se os reagentes e produtos estiverem no estado de referência, tem-se:

$$\Delta G^0 = -n_e \cdot F \cdot e_{cel}^0 \quad [3.13]$$

O potencial reversível da célula, ou seja, a máxima diferença de potencial e_{cel}^0 , é dada quando o circuito está aberto. Uma vez que não é possível medir o potencial de um eletrodo isolado, convencionou-se utilizar o eletrodo de hidrogênio como referência, atribuindo seu potencial como tendo valor zero. Dessa forma, a diferença de potencial entre a reação eletrolítica que ocorre num eletrodo qualquer e o eletrodo de hidrogênio, é por definição igual ao potencial da reação eletrolítica que ocorre no eletrodo qualquer. Os valores dos potenciais para diversas reações eletrolíticas são tabelados (DeHoff, 1993). Para o caso de células-combustível que operam com hidrogênio e oxigênio puros, o ânodo é o próprio eletrodo de referência e a máxima diferença de potencial é então 1,229 V.

A eficiência eletroquímica da célula é definida como a razão entre a diferença de potencial real e a máxima diferença de potencial, ou seja:

$$h_{elq} = \frac{e_{cel}}{e_{cel}^0} = \frac{W_{el}}{W_{el}^0} \quad [3.14]$$

Pela Equação [3.14], pode-se perceber que a eficiência eletroquímica mede a qualidade da célula-combustível, já que esta pode oferecer no máximo a energia livre de Gibbs de oxidação. Diferentes projetos de células, que trabalham sob as mesmas condições de operação, podem apresentar diferentes eficiências eletroquímicas. Em células que operam com hidrogênio e oxigênio, a eficiência eletroquímica pode chegar a 90% (Kordesch e Simader, 1996).

Como a potência elétrica de uma célula-combustível é o produto de sua diferença de potencial pela sua corrente, pode-se verificar pela Figura 3.3 que a máxima eficiência eletroquímica e a máxima eficiência termodinâmica ocorrem quando a célula não entrega potência elétrica alguma.

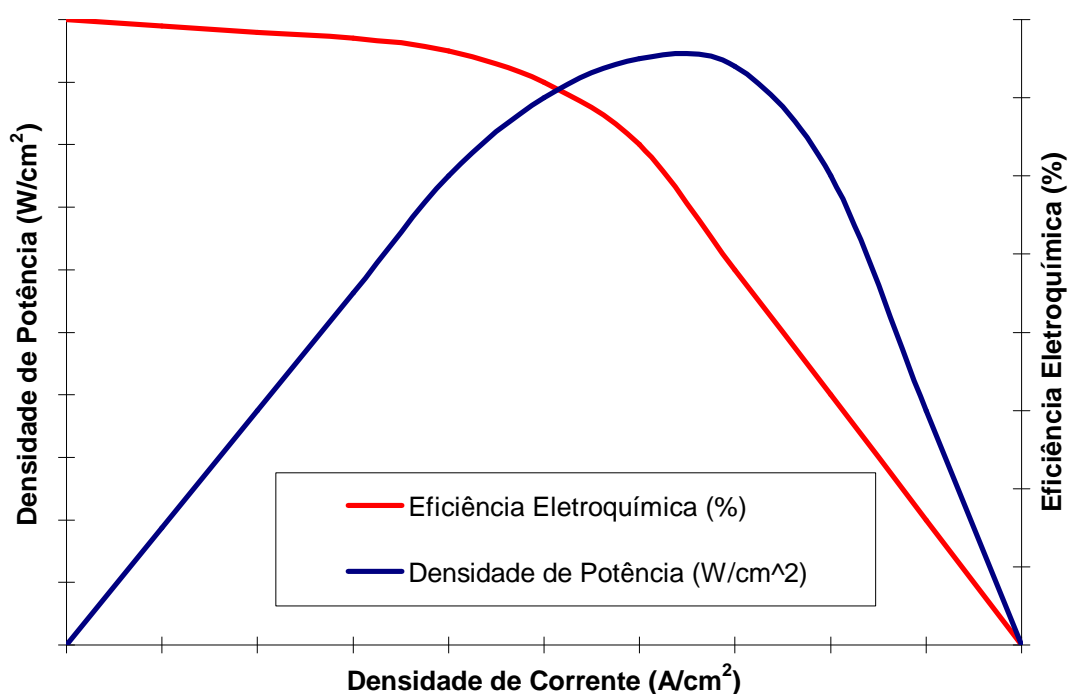


Figura 3.3 - Variação da densidade de potência e da eficiência eletroquímica em função da densidade de corrente.

Pela Figura 3.3, percebe-se que existe um ponto de equilíbrio entre potência gerada e eficiência, indicado pelo cruzamento das duas curvas. Para o caso da aplicação de células-combustível para geração estacionária de eletricidade, dentro de um contexto de conservação de energia, é desejável que a mesma trabalhe com a máxima eficiência termodinâmica possível, o que exige baixas densidades de corrente. Segundo Andreaus (2003), células PEM devem operar com baixas densidades de corrente para obter maiores eficiências. Dessa forma, para aumentar a potência, deve-se ligar vários blocos (conjuntos eletrodos-membrana) em série, da mesma forma que se faz com pilhas. Cada um desses

blocos é denominado “*stack*”. Dessa forma, a diferença de potencial é aumentada, mantendo-se a densidade de corrente constante.

Apesar de idealmente a máxima tensão para uma célula-combustível que opera com hidrogênio e oxigênio puros ser 1,229 V, na prática ocorrem perdas, chamadas aqui de irreversibilidades, que impedem a obtenção desse valor mesmo para o caso da operação em circuito aberto. Na ausência de tais perdas, a tensão seria independente da densidade de corrente. A partir da Figura 3.4, onde é apresentado um comparativo da curva de polarização ideal com uma curva de polarização operacional típica, podemos perceber as seguintes características operacionais:

- Mesmo em circuito aberto, a voltagem é menor que o valor teórico;
- Inicialmente há uma rápida queda de voltagem;
- Em seguida, a voltagem cai lentamente e de forma linear;
- Em altas densidades de corrente, pode ocorrer uma queda acentuada na voltagem.

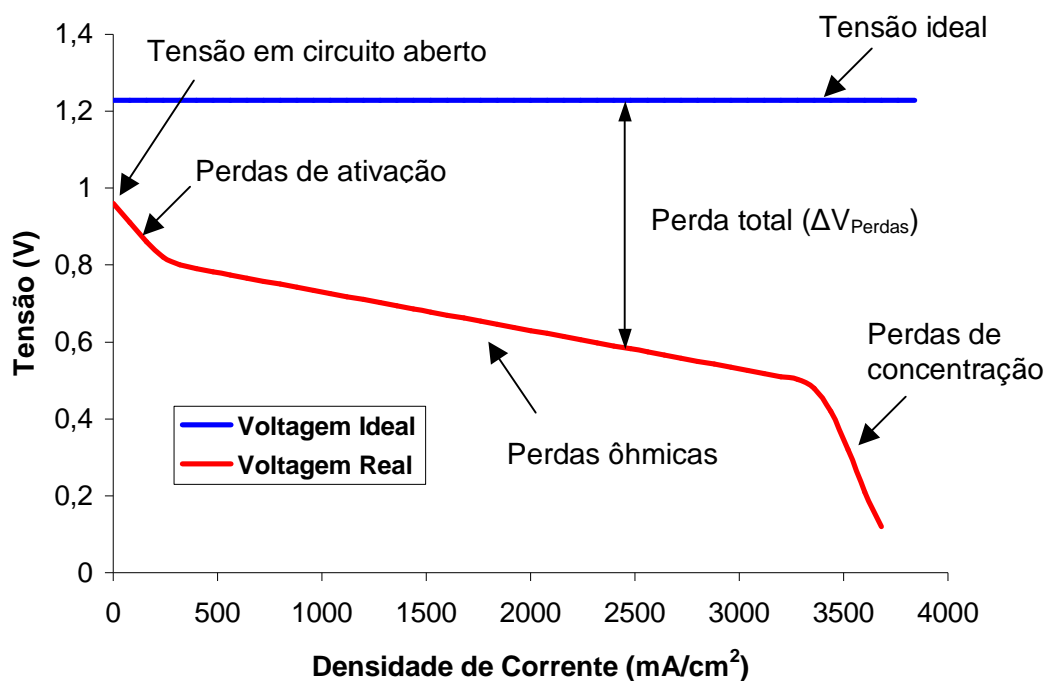


Figura 3.4 - Perdas que ocorrem em células-combustível.

A tensão ideal é obtida considerando que o processo é isotérmico, isobárico e reversível. A voltagem em circuito aberto é a voltagem medida quando não há passagem de corrente pela célula, ou seja, a célula está ativada em circuito aberto, sem nenhuma carga sendo gerada. Seu valor medido difere do valor calculado para as condições padrão. As principais perdas que ocorrem nas células-combustível são:

- Perdas de ativação (V_{ativ}): Ocasionadas em decorrência da energia utilizada para romper a barreira de ativação da reação química. Em baixas densidades de corrente essa perda é mais significativa, o que pode ser observado pela inclinação mais acentuada no início da curva para voltagem real da Figura 3.4. Em células PEM, as perdas por ativação no ânodo são bem menores que as perdas no cátodo, sendo freqüentemente desprezadas.
- Perdas ôhmicas (V_{ohm}): Ocasionadas pela resistência à passagem dos íons através da membrana, assim como pela resistência à passagem dos elétrons pelos eletrodos. São ocasionadas pelas imperfeições nesses componentes. Quando o controle da umidificação da membrana não é efetivo, as perdas ôhmicas tendem a ser significativas, devido à dificuldade de condução dos íons H^+ .
- Perdas de concentração (V_{conc}): Ocasionadas pela redução na concentração dos reagentes na superfície dos eletrodos. Quanto maior a densidade da corrente, mais significativa é essa perda, uma vez que o combustível e o oxidante são consumidos em alta escala. Como a redução na concentração é resultado do transporte insuficiente dos reagentes para os eletrodos, este tipo de perda pode também ser chamado de “perdas por transporte de massa”. Quando esta etapa é atingida, a tensão cai rapidamente, podendo acarretar danos na célula.
- Passagem de gás e de corrente elétrica pela membrana: Devido às imperfeições do eletrólito, pode ocorrer a passagem de combustível, oxidante e elétrons pela membrana. Estes fenômenos constituem um desperdício de energia, já que não produzem trabalho útil. Seus efeitos são consideráveis apenas em baixas densidades de corrente, principalmente em circuito aberto, o que justifica a diferença de tensão entre o valor ideal e valor real neste ponto. Em geral essas perdas são apresentadas dentro da parcela correspondente as perdas de ativação (V_{ativ}), já que ambas ocorrem em baixas densidades de corrente.

Dessa forma, a tensão real pode ser definida como

$$V_{real} = V_{ideal} - \Delta V_{perdas} , \quad [3.15]$$

sendo que,

$$\Delta V_{perdas} = V_{ativ} + V_{ohm} + V_{conc} . \quad [3.16]$$

A partir das Eqs. [3.10] e [3.12], pode-se ainda definir a eficiência operacional de uma célula-combustível. Essa eficiência pode ser definida como o trabalho real produzido pela célula, dividido pela entalpia da reação. Assim:

$$h_{op} = \frac{-n_e \cdot F \cdot e_{cel}}{\Delta H} \quad [3.17]$$

Pode-se definir ainda a eficiência global da célula-combustível, como a potência elétrica gerada pela célula, dividida pela energia total consumida sob a forma de hidrogênio, ou seja:

$$h_{gl} = \frac{U_{cel} \cdot i_{cel}}{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}, \quad [3.18]$$

onde:

U_{cel} = Tensão medida [V];

i_{cel} = Corrente medida [A];

\dot{m}_{H_2} = Fluxo de massa total de hidrogênio [kg/s];

PCI_{H_2} = Poder calorífico superior do hidrogênio [kJ/kg].

3.3. Controle Térmico de Células-Combustível tipo PEM

Células-combustível tipo PEM necessitam de um controle efetivo da temperatura de operação, de modo a manter a eficiência e evitar problemas de ressecamento e danos da membrana. Portanto, em densidades de potência mais elevadas, há a necessidade de remoção de parte do calor liberado pelas reações químicas. Estudo complementar foi então realizado para buscar subsídios que pudessem auxiliar na análise do comportamento térmico da célula-combustível. Para o cálculo aproximado do calor que deve ser removido de uma célula-combustível tipo PEM, foi utilizado o programa Engineering Equation Solver – EES (Klein, 2001), partindo das seguintes considerações:

- Regime permanente;
- Reação estequiométrica dos gases;
- Condução de calor unidimensional no interior da célula-combustível;
- Todo o calor é gerado no lado catódico, uniformemente em todo o volume formado pelo GDL e sua camada catalítica;
- Na região dos canais dos gases, condução de calor nas bases de grafite predominante em relação à convecção nos gases;
- Água produzida no estado líquido, mas completamente evaporada no interior da célula-combustível;

- Umidificação dos gases desprezada;
- Calor conduzido uniformemente por toda a área útil do conjunto membrana-eletródos (25 cm²);
- Convecção natural das superfícies externas da célula para o ambiente;
- Temperatura de referência de 25°C (temperatura ambiente);
- Pressão dos gases na entrada da célula de 101,325 kPa.

A Figura 3.5 apresenta o volume de controle aplicado a uma célula-combustível tipo PEM.

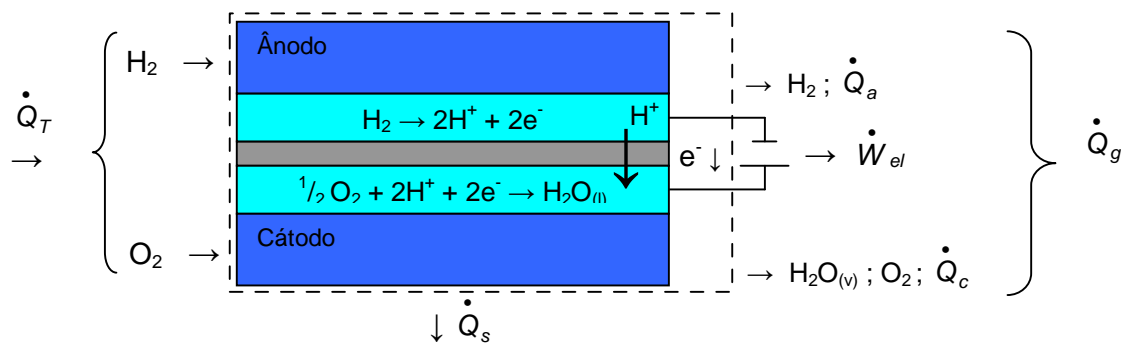


Figura 3.5 - Volume de controle aplicado a uma célula-combustível tipo PEM.

Pela Figura 3.5, a máxima quantidade de energia (\dot{Q}_T) que pode ser produzida é calculada pela seguinte equação

$$\dot{Q}_T = \dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}, \quad [3.19]$$

onde

\dot{m}_{H_2} = Fluxo de massa de hidrogênio [kg/s];

PCI_{H_2} = Poder calorífico iuperior do hidrogênio [kJ/kg].

A quantidade de calor remanescente na célula-combustível (\dot{Q}_r), é calculada por

$$\dot{Q}_r = \dot{Q}_T - (\dot{W}_{el} + \dot{Q}_g), \quad [3.20]$$

onde,

$$\dot{Q}_g = \dot{Q}_a + \dot{Q}_c. \quad [3.21]$$

O calor carregado pelo excesso de combustível no lado anódico (\dot{Q}_a) é calculado pela Equação [3.22]. Já o somatório das quantidades de calor carregadas pelo excesso de comburente e pelo vapor d'água arrastado neste fluxo, com a quantidade de calor absorvida para evaporar a água produzida no lado catódico (\dot{Q}_c), é calculado pela Equação [3.23].

$$\dot{Q}_a = \dot{m}_{H_2ex} \cdot cp_{H_2} \cdot (T_{op} - T_{ref}) \quad [3.22]$$

e

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_{O_2ex} \cdot cp_{O_2} \cdot (T_{op} - T_{ref}) + \dot{m}_{H_2O} \cdot cp_{H_2O(v)} \cdot (T_{op} - T_{ref}) + \dot{m}_{H_2O} \cdot h_{lv}, \quad [3.23]$$

onde:

\dot{m}_{H_2ex} = Excesso de hidrogênio [kg/s];

\dot{m}_{O_2ex} = Excesso de oxigênio[kg/s];

\dot{m}_{H_2O} = Fluxo de massa de água produzida [kg/s];

T_{op} = Temperatura de operação da célula [K];

T_{ref} = Temperatura de referência [K];

cp_{H_2} = Calor específico do hidrogênio [kJ/kg.K];

cp_{O_2} = Calor específico do oxigênio [kJ/kg.K];

$cp_{H_2O(v)}$ = Calor específico da água produzida [kJ/kg.K];

h_{lv} = Calor latente da água (kJ/kg).

Todas as propriedades dos reagentes e produtos devem ser avaliadas na temperatura de operação da célula-combustível.

Fazendo um balanço de massa na Figura 3.5 é possível calcular a quantidade de água produzida. Assim,

$$\dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{O_2} - (\dot{m}_{H_2ex} + \dot{m}_{O_2ex}). \quad [3.24]$$

O calor específico de cada substância (n) é calculado por

$$cp_n = \frac{1}{(T_{op} - T_{ref})} \cdot \int_{T_{ref}}^{T_{op}} cp_n^0 \cdot dT, \quad [3.25]$$

onde o cp_n^0 de cada substância (H_2 , O_2 and $H_2O_{(v)}$) é calculado pelas equações da tabela A.6 do livro Fundamentos da Termodinâmica Clássica (Van Wylen and Sonntag, 1998).

Para calcular a distribuição de temperatura da célula, foi adotado um método aproximado, considerando a hipótese simplificativa de que metade do calor remanescente calculado pela Equação [3.19] flui para o lado anódico, enquanto que a outra metade flui para o lado catódico. Assim, considerando fluxo de calor uniforme em toda a área reativa, tem-se os valores de q_c'' e q_a'' .

$$q_c'' = q_a'' = \frac{\dot{Q}_r}{2 \cdot A_{MEA}}. \quad [3.26]$$

Como o calor é gerado no cátodo, o fluxo de calor no lado catódico (q_c''), atravessa a placa de grafite e a placa coletora de cobre do lado catódico, enquanto que o fluxo de calor do lado anódico (q_a'') atravessa o eletrólito, o GDL (e a camada catalítica do ânodo), a placa de grafite e a placa coletora de cobre do lado anódico.

Para confirmar a aproximação feita, considerou-se o método da resistência elétrica equivalente. A Figura 3.6 mostra a seção transversal de uma célula-combustível tipo PEM. A geração de calor ocorre na camada catalítica do lado catódico, a qual se encontra impregnada no GDL.

As placas de grafite contêm canais para escoamento dos gases reagentes. Dessa forma, essas placas são separadas em duas regiões (região com canais e região sem canais). Na região dos canais ocorre transferência de calor combinada, ou seja, condução no material sólido (grafite) e convecção nos gases reagentes que passam pelos canais. Conforme descrito nas considerações feitas, a parcela referente à convecção no interior dos canais foi desprezada na presente análise.

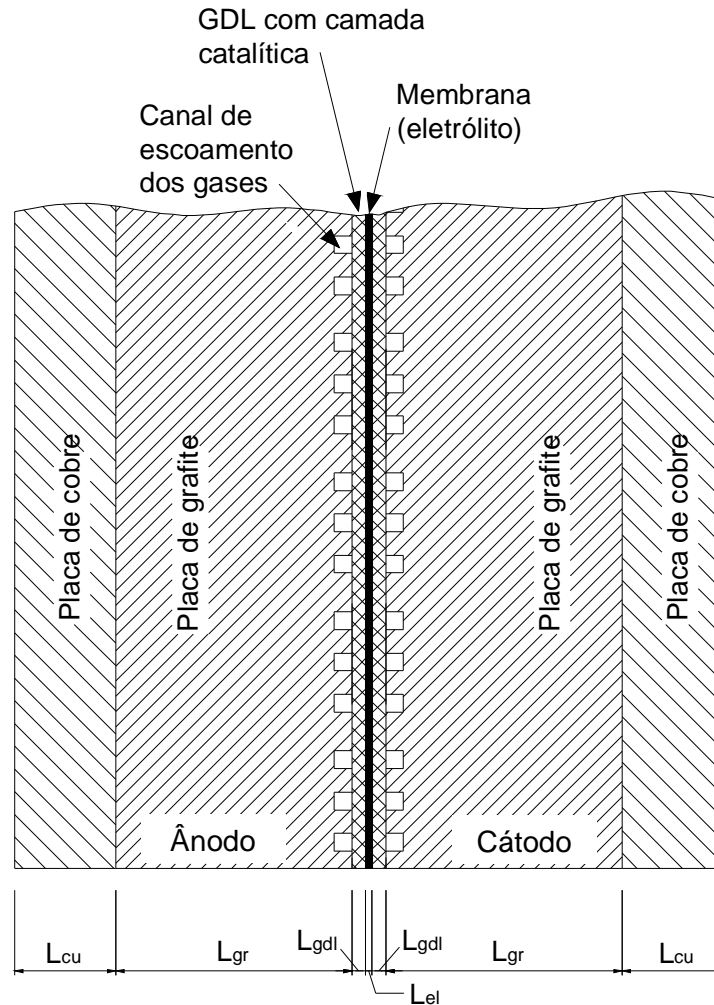


Figura 3.6 - Seção transversal da célula-combustível tipo PEM de 15 W.

A temperatura de operação da célula PEM avaliada pode ser medida no meio de ambas as placas de grafite (pontos $L_{gr}/2$). A temperatura do lado catódico é sempre um pouco superior à temperatura do lado anódico, pois a geração de calor ocorre próxima do ponto de medição do lado catódico. O fluxo de calor em direção ao ânodo, tem que atravessar o eletrólito, o qual é uma resistência a transferência de calor. As Figuras 3.7 e 3.8 mostram os fluxos de calor e as resistências térmicas no cátodo e no ânodo, respectivamente. Os pontos de medição citados correspondem aos pontos T_2 e T_8 (no meio das placas de grafite).

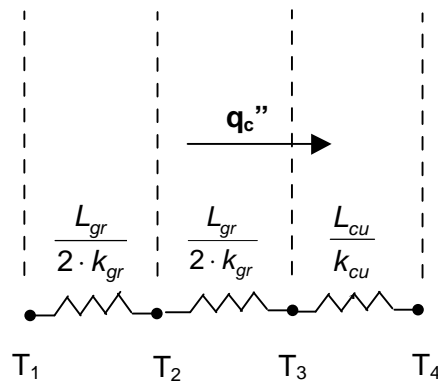


Figura 3.7 - Fluxo de calor no lado catódico com as respectivas resistências térmicas equivalentes.

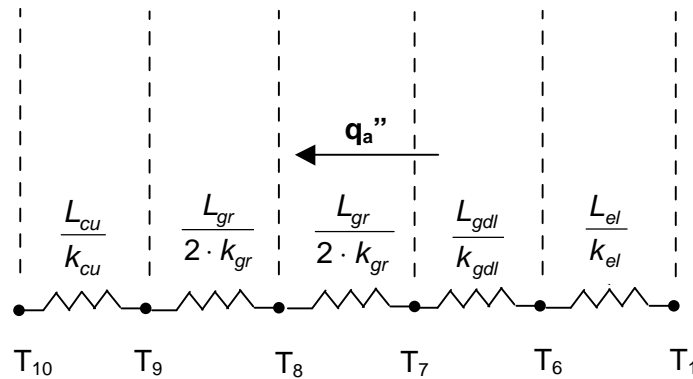


Figura 3.8 - Fluxo de calor no lado catódico com as respectivas resistências térmicas equivalentes.

Nos experimentos realizados, além da medição de temperatura nos dois pontos citados, foram medidas também as temperaturas em ambas as superfícies externas das placas de cobre (pontos T_4 e T_{10}). Em cada uma dessas regiões, a temperatura foi medida em cinco diferentes pontos, conforme mostra a Figura 3.9, sendo T_4 e T_{10} as médias dessas medições.

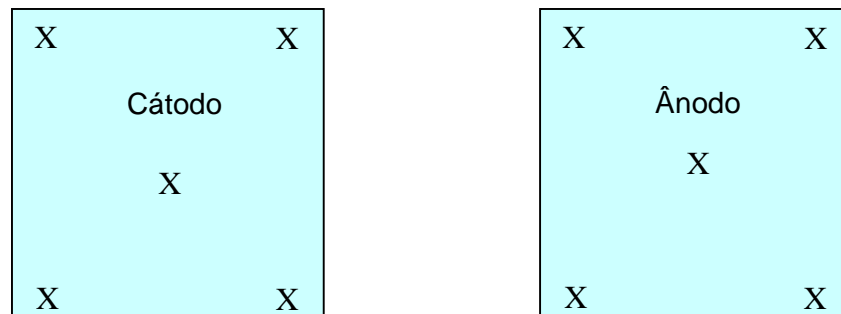


Figura 3.9 - Pontos de medição de temperatura nas superfícies das placas coletoras de cobre.

Se T_2 , T_4 , T_8 e T_{10} são conhecidas, é possível calcular os fluxos de calor no ânodo e no cátodo através das resistências térmicas. O fluxo de calor no lado do cátodo foi calculado pela seguinte equação:

$$q_c'' = \frac{(T_2 - T_4)}{R_{eq1}}, \quad [3.27]$$

sendo que,

$$R_{eq1} = \left(\frac{1}{R_1 + R_2} \right)^{-1}, \quad [3.28]$$

onde,

$$R_1 = \left(\frac{L_{gr}}{2 \cdot k_{gr}} \right) \text{ e } R_2 = \left(\frac{L_{cu}}{k_{cu}} \right) \quad [3.29]$$

O fluxo de calor no lado do ânodo foi calculado por:

$$q_a'' = \frac{(T_8 - T_{10})}{R_{eq2}}, \quad [3.30]$$

sendo que,

$$R_{eq2} = \left(\frac{1}{R_3 + R_4} \right)^{-1}, \quad [3.31]$$

onde,

$$R_3 = \left(\frac{L_{gr}}{2 \cdot k_{gr}} \right) \text{ e } R_4 = \left(\frac{L_{cu}}{k_{cu}} \right). \quad [3.32]$$

Para as equações anteriores, tem-se que:

L_{gr} = espessura da placa de grafite [m];

L_{cu} = espessura da placa de cobre [m];

k_{gr} = condutividade térmica do grafite [W/m.K];

k_{cu} = condutividade térmica do cobre [W/m.K];

Segundo Larminie e Dicks (2000), a quantidade de calor líquida que precisa ser dissipada [W] numa célula PEM que opera com hidrogênio e oxigênio, se a água produzida é evaporada em seu interior, é calculada pela seguinte equação empírica:

$$\dot{Q}_r = \dot{W}_{el} \cdot \left(\frac{1,25}{U_{cel}} - 1 \right), \quad [3.33]$$

onde

\dot{W}_{el} = Potência elétrica gerada [W];

U_{cel} = Tensão medida na célula-combustível [V].

4. ESTUDO EXPERIMENTAL

4.1. Descrição da Bancada Experimental

O estudo experimental foi realizado em uma célula-combustível tipo PEM de 15 W acoplada a uma bancada experimental de controle, ambas desenvolvidas em cooperação com a empresa Electrocell de São Paulo. A bancada de controle é composta basicamente por três controladores individuais de pressão para hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, dois medidores/controladores de vazão de hidrogênio e oxigênio, sistema de controle da temperatura de operação da célula e carga dinâmica para ajuste da tensão e corrente desejadas. O sistema de umidificação utilizado foi desenvolvido no LabCET (Apêndice I). Basicamente a umidificação é realizada através do borbulhamento do hidrogênio e do oxigênio em recipientes com água destilada, nos quais a temperatura é controlada. O nitrogênio citado é utilizado para purgar as linhas de hidrogênio e oxigênio antes e após os experimentos serem realizados. A Figura 4.1 mostra a bancada experimental existente no LabCET. No Apêndice II estão relacionados todos os componentes utilizados na bancada, juntamente com suas especificações técnicas.



Figura 4.1 - Foto da bancada experimental fabricada pela empresa Electrocell e instalada no LabCET.

A célula-combustível é constituída por apenas um conjunto membrana-eletródos (stack). O eletrólito é do tipo Nafion® 112 com 25 cm² de área e as cargas de Pt/Ru do cátodo e do ânodo são de 0,6 mg/cm² e de 0,4 mg/cm², respectivamente. A Figura 4.2 mostra a célula PEM de 15 W existente no LabCET e a Figura 4.3 mostra um esquema desta mesma célula em perspectiva.

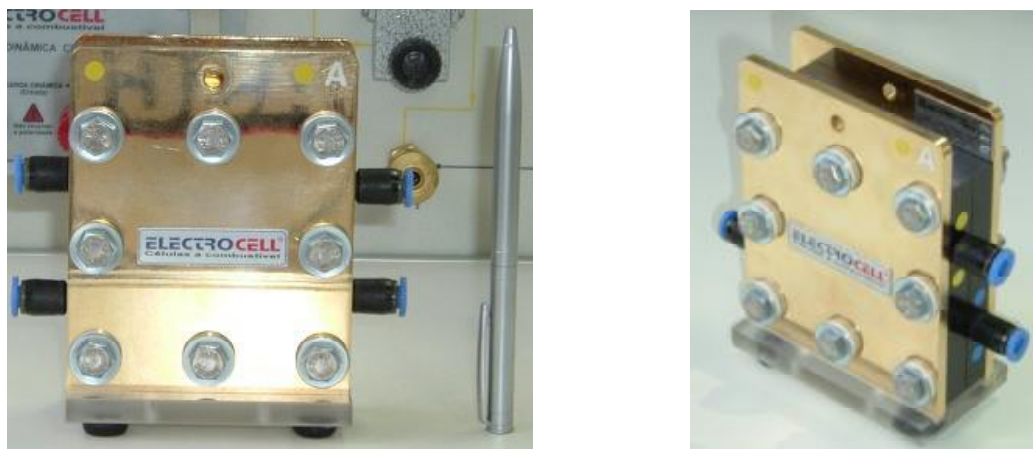


Figura 4.2 - Fotos da célula-combustível tipo PEM existente no LabCET, fabricada pela empresa Electrocell.

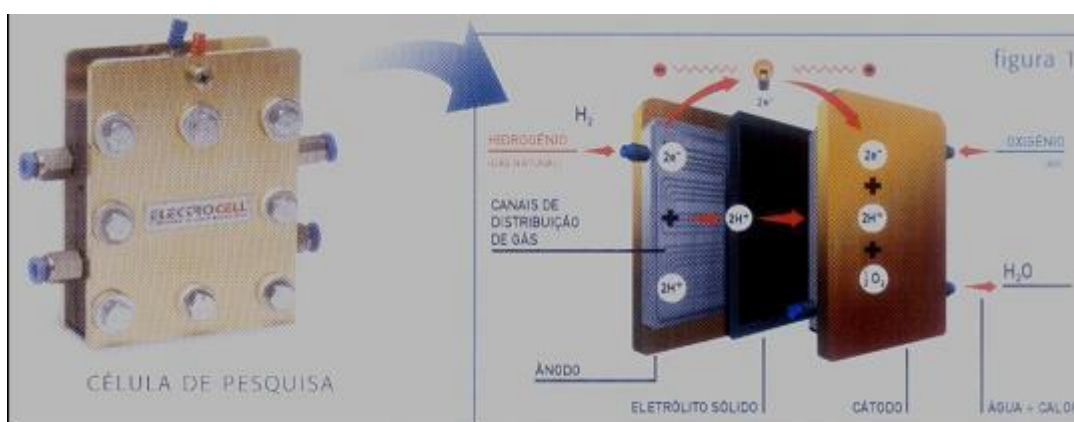


Figura 4.3 – Esquema em perspectiva da célula-combustível da Electrocell existente no LabCET.

4.2. Procedimento Experimental

O hidrogênio e o oxigênio utilizados nos experimentos são provenientes de cilindros fornecidos pela empresa White Martins. A pureza do hidrogênio é de 99,999% (tipo 5.0 analítico) e a pureza do oxigênio é de 99,99% (tipo 4.0 analítico). As vazões desses gases foram calculadas sob orientação do fabricante da célula-combustível, para a máxima potência gerada e considerando excessos de cerca de 20% para ambos os gases. Nestas condições a vazão de hidrogênio utilizada foi de 305 ml/min e de oxigênio foi de 155 ml/min. Em todos os experimentos realizados, as pressões dos gases foram mantidas constantes e iguais a 50 kPa (manométrica), mas devido as perdas de carga nas tubulações, válvulas, conexões e umidificador, as pressões dos gases na entrada da célula são menores que este valor. Devido às dificuldades para calcular tais perdas de carga, optou-se por considerar nos cálculos de vazão, que as pressões dos gases na entrada da célula são iguais à pressão

ambiente. Essa consideração apesar de simplificativa, ao mesmo tempo é conservativa, pois na prática os excessos dos gases utilizados nos experimentos foram um pouco maiores que os valores teóricos calculados.

Não foi avaliada a influência da variação da pressão dos gases sobre o desempenho da célula-combustível, devido à limitação dos rotâmetros da bancada experimental, os quais não suportam pressões superiores a 100 kPa (manométrica). A temperatura ambiente foi controlada em 25°C. Como a célula-combustível não tem sistema de resfriamento, o controle da temperatura de operação foi realizado com o auxílio de um ventilador auxiliar.

Numa primeira etapa, foram realizados testes nas temperaturas de umidificação de 25, 50, 70 e 85°C, associadas às temperaturas de operação de 30, 40, 50, 60, 70°C. Em cada uma dessas combinações de temperatura, levantou-se a curva de polarização de Tensão (V) versus Densidade de Corrente (A/cm^2). Foram também realizados experimentos sem umidificação nas temperaturas de operação de 30, 40, 50 e 60 °C, com as mesmas vazões de hidrogênio e de oxigênio.

Em seguida, os experimentos anteriores foram repetidos para uma vazão de hidrogênio abaixo do recomendado pelo fabricante. A vazão de hidrogênio utilizada foi de 200 ml/min, enquanto que todas as demais condições anteriores foram mantidas. Essa seria a vazão estequiométrica de hidrogênio necessária, caso não ocorresse perda de carga nos tubos, válvulas, conexões e umidificador e o gás entrasse na célula na pressão de 50 kPa (manométrica). Neste caso, não foram feitos testes sem umidificação.

Após estes testes, outros se sucederam com o objetivo de avaliar o problema de aumento da temperatura da célula durante a operação. Nestes testes, percebeu-se uma sensível queda na eficiência da célula ao longo do tempo, prejudicando a repetibilidade dos ensaios, o que levou à necessidade de troca do conjunto membrana-eletrodos.

Após a troca, uma nova bateria de testes foi realizada. Estes testes também foram realizados com vazões de hidrogênio e de oxigênio de 305 ml/min e de 155 ml/min, respectivamente. Assim como nos testes anteriores, a pressão dos gases mantida em 50 kPa (manométrica) e a temperatura ambiente estava em 25°C. Os testes foram realizados, considerando-se temperaturas de umidificação de 30, 40, 50, 60 e 70°C, com temperaturas de operação de 30, 40, 50, 60 e 70°C.

Para o levantamento das curvas de polarização citadas, os testes foram iniciados com o circuito aberto (corrente zero), ao qual corresponde uma tensão máxima. Em seguida, a corrente foi aumentada de 1,0 em 1,0 A até atingir 25,0 A, que é a corrente máxima suportável pela carga dinâmica. Os dados (tensão e corrente) foram coletados em cada um desses pontos, considerando um tempo de 90 segundos para que os parâmetros se estabilizassem em cada ponto.

Para avaliação da influência da variação de temperatura sobre o desempenho da célula PEM, foi realizado um experimento adicional com vazões de hidrogênio e oxigênio

iguais a 305 ml/min e 165 ml/min, respectivamente. Neste experimento foram utilizadas temperaturas de umidificação e de operação iguais a 50°C, mas a temperatura de operação não foi controlada com um ventilador auxiliar e todo o teste foi realizado numa mesma condição de operação (a tensão foi fixada em 0,6 V). O objetivo deste teste era avaliar o impacto do aumento da temperatura sobre o desempenho do equipamento.

Um experimento semelhante foi realizado para avaliar a quantidade aproximada de calor que necessita ser extraída da célula para manter sua temperatura constante (resultados utilizados no Capítulo 5.2). Neste caso, o parâmetro fixado foi a corrente de operação no valor máximo (25 A).

O medidor de tensão utilizado nos testes tem uma resolução de 0,01 V, enquanto que o medidor de corrente tem uma resolução de 0,1 A. Ambos os instrumentos fazem parte da carga dinâmica instalada na bancada experimental.

4.3 Resultados Obtidos

Os dados experimentais foram obtidos em duas etapas. Numa primeira etapa, aqui chamada de bateria de testes 1, os experimentos foram realizados com o conjunto MEA original da célula, conforme recebido do fabricante. Na segunda etapa, chamada de bateria de testes 2, os experimentos foram realizados após a troca do conjunto MEA por outro idêntico ao original, sendo todo o procedimento de troca realizado no próprio LabCET. A troca do conjunto foi necessária pela queda no desempenho do equipamento ao longo do tempo, ocasionada pela deterioração da membrana e dos GDL's.

4.3.1. Bateria de Testes 1

Nos primeiros experimentos realizados, foram plotadas curvas de polarização para as temperaturas de operação de 30, 40, 50, 60 e 70°C, associadas às temperaturas de umidificação de 25, 50, 70 e 85°C. As Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 correspondem às curvas de polarização para as temperaturas de umidificação de 25, 50, 70 e 85°C, respectivamente. Em cada figura estão plotadas as curvas correspondentes às diversas temperaturas utilizadas para operação da célula-combustível. Não foram plotadas as curvas para temperaturas de operação acima de 70°C, devido a instabilidades nessas condições. O comportamento da célula em temperaturas de operação acima de 70°C foi totalmente atípica em relação às temperaturas menores, de forma que foi impossível coletar dados nessas condições, pois o experimento não se estabilizou. A causa desse problema, como será discutido adiante neste trabalho, foi atribuída a umidificação insuficiente da membrana, proporcionada pelo sistema utilizado no experimento. Adicionalmente observa-se um

comportamento irregular em diversos testes, prejudicando uma análise mais precisa do processo.

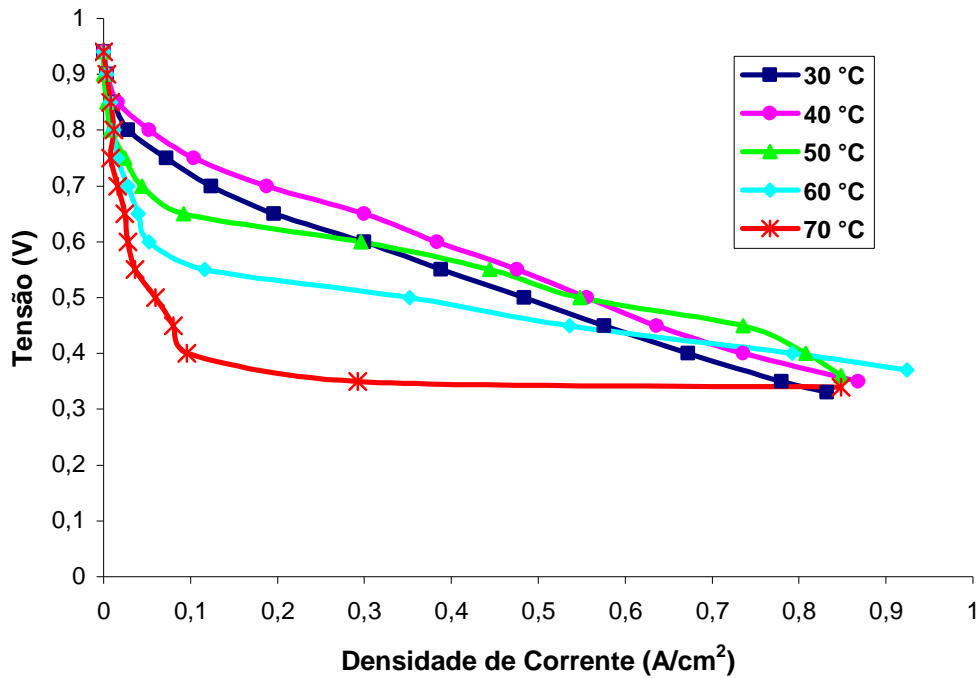


Figura 4.4 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 25 °C e vazões de H_2 e O_2 de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

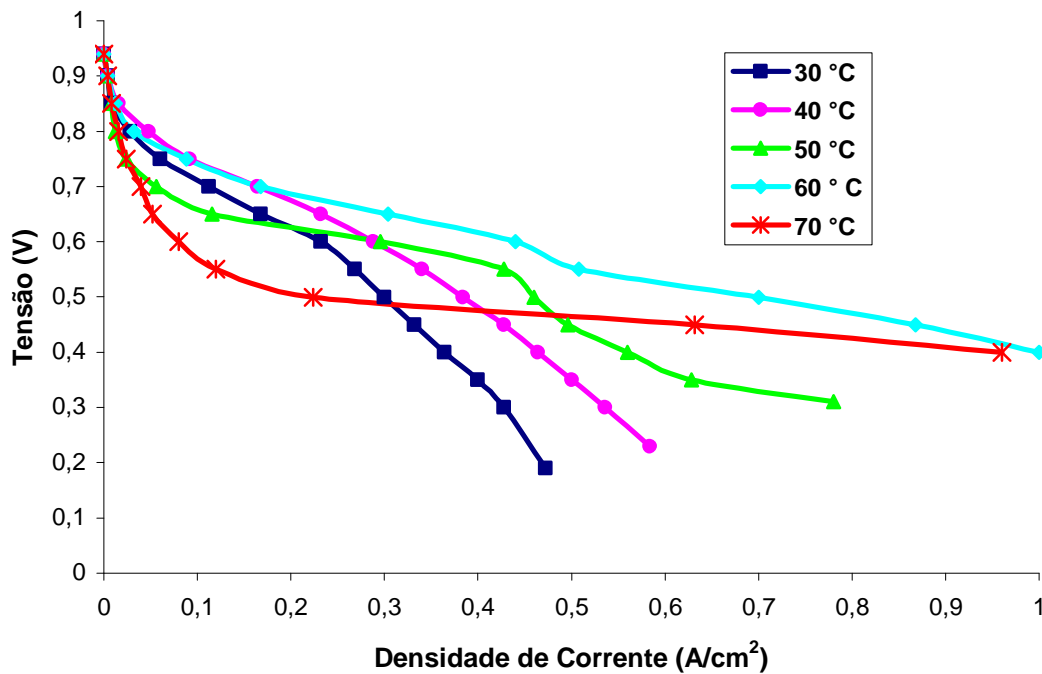


Figura 4.5 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 50 °C e vazões de H_2 e O_2 de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

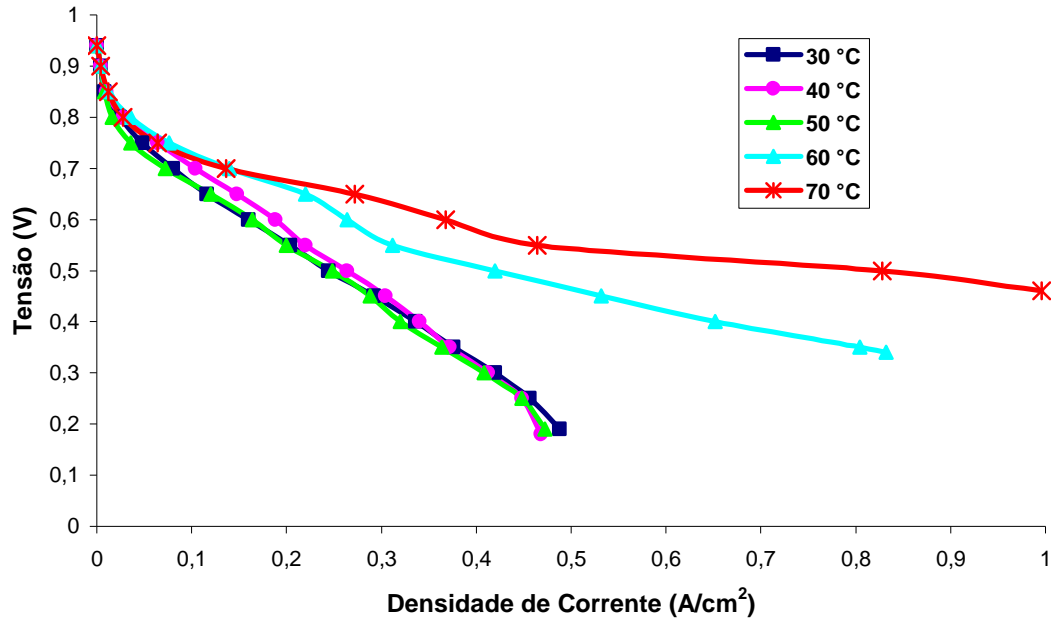


Figura 4.6 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 70 °C e vazões de H₂ e O₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

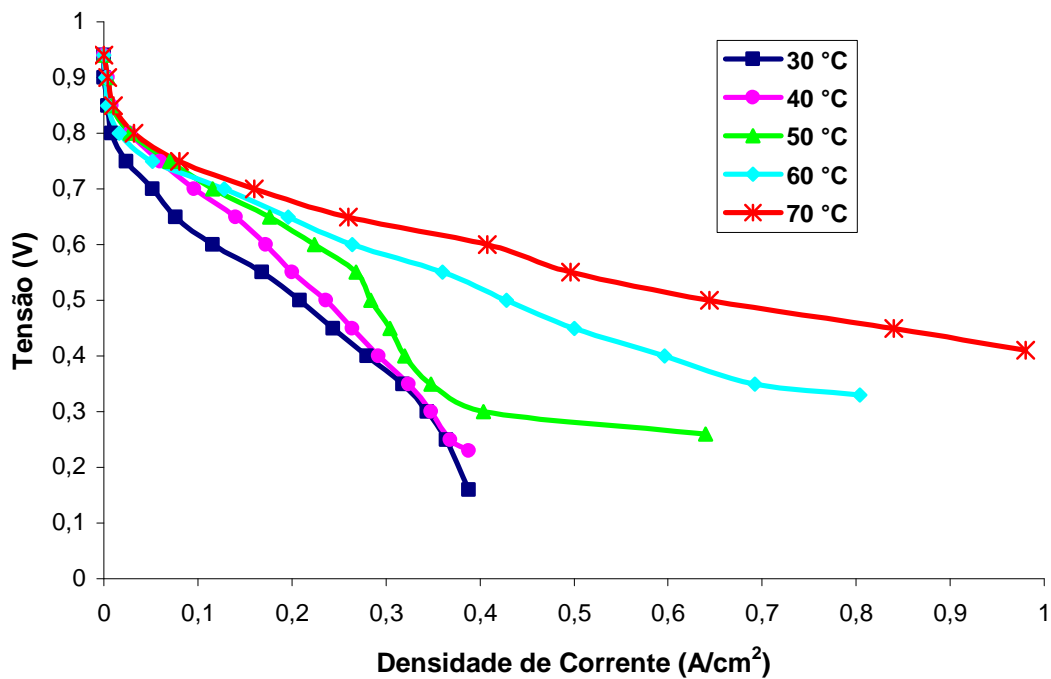


Figura 4.7 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 85 °C e vazões de H₂ e O₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

Como a célula-combustível originalmente não contava com sistema de umidificação, foi realizado um teste sem umidificação dos gases reagentes. Na Figura 4.8 estão

apresentadas as curvas de polarização para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C. Em temperaturas acima de 60°C não foi possível realizar o experimento.

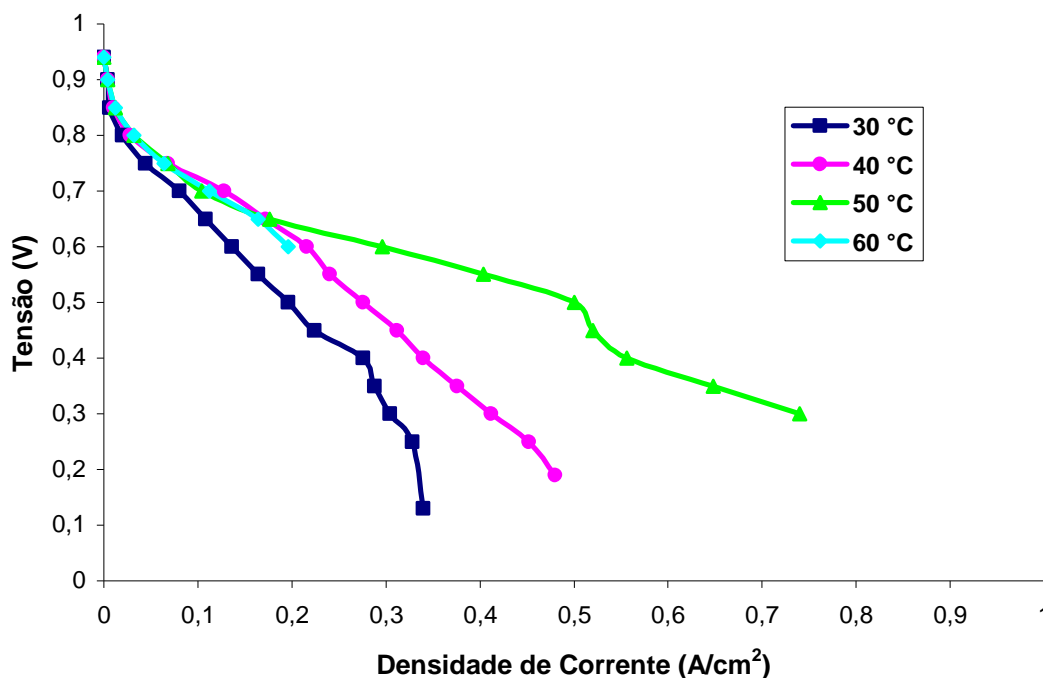


Figura 4.8 - Curvas de polarização obtidas sem umidificação da célula-combustível e com vazões de H_2 e O_2 de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

Como as vazões de combustível são calculadas para a carga nominal, já que a célula trabalha com vazões constantes, o excesso dos gases em baixas densidades de corrente se torna muito grande. Resolveu-se então avaliar a influência da diminuição da vazão de hidrogênio para 200 ml/min, mantendo idênticas todas as demais condições utilizadas no experimento anterior. Nestes casos, tende a ocorrer carência de hidrogênio a partir de uma certa carga gerada, ou seja, em altas densidades de corrente.

As Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam as curvas de polarização correspondentes às temperaturas de umidificação de 25, 50, 70 e 85 °C. Em cada uma das figuras estão plotadas as curvas correspondentes a cada uma das temperaturas de operação da célula-combustível (30, 40, 50, 60 e 70°C).

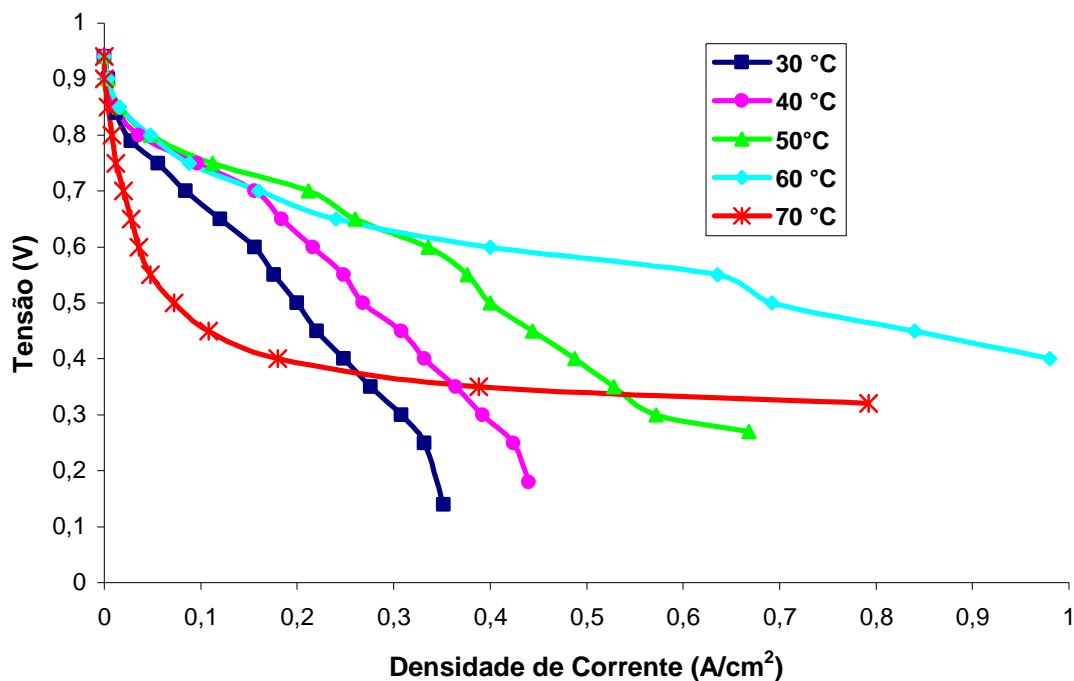


Figura 4.9 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 25 °C e vazões de H₂ e O₂ de 200 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

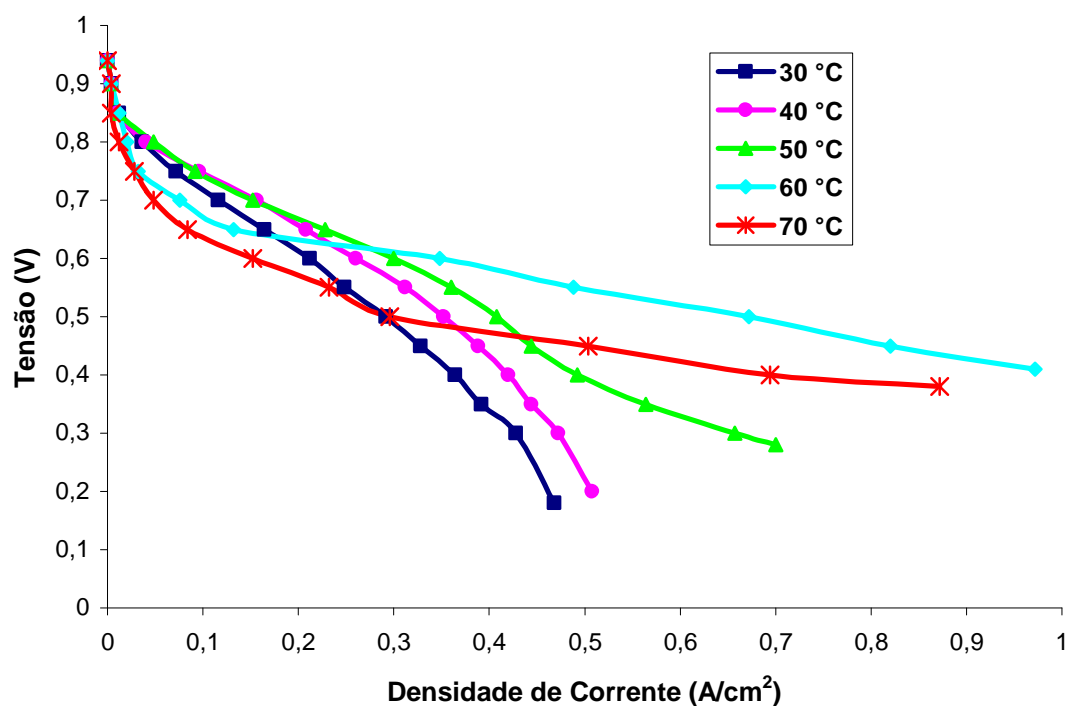


Figura 4.10 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 50 °C e vazões de H₂ e O₂ de 200 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

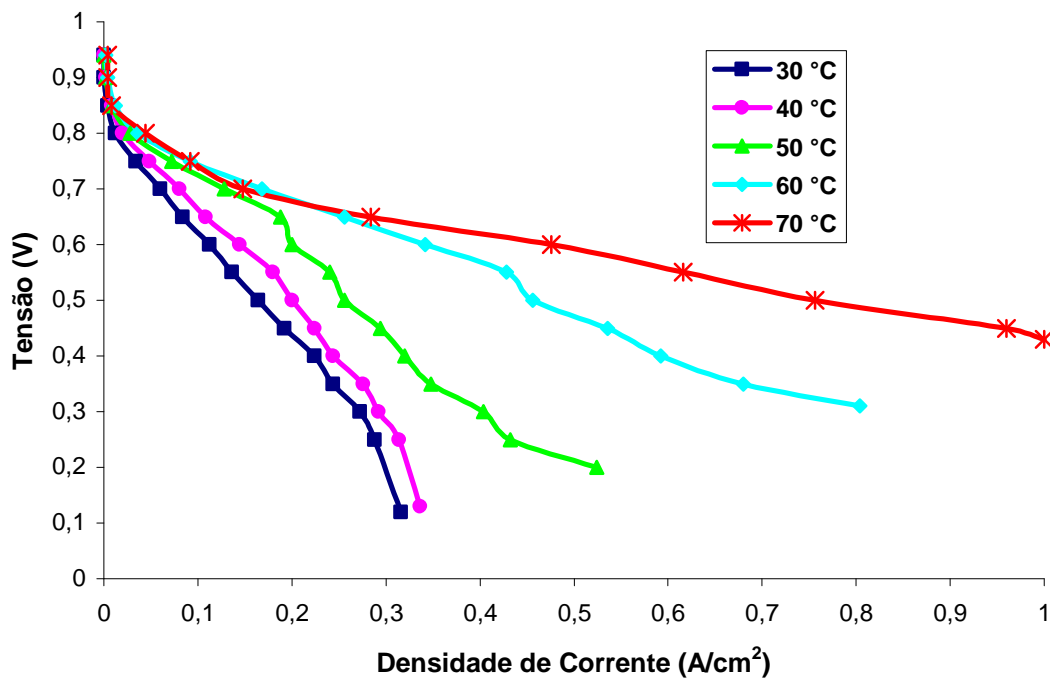


Figura 4.11 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 70 °C e vazões de H₂ e O₂ de 200 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

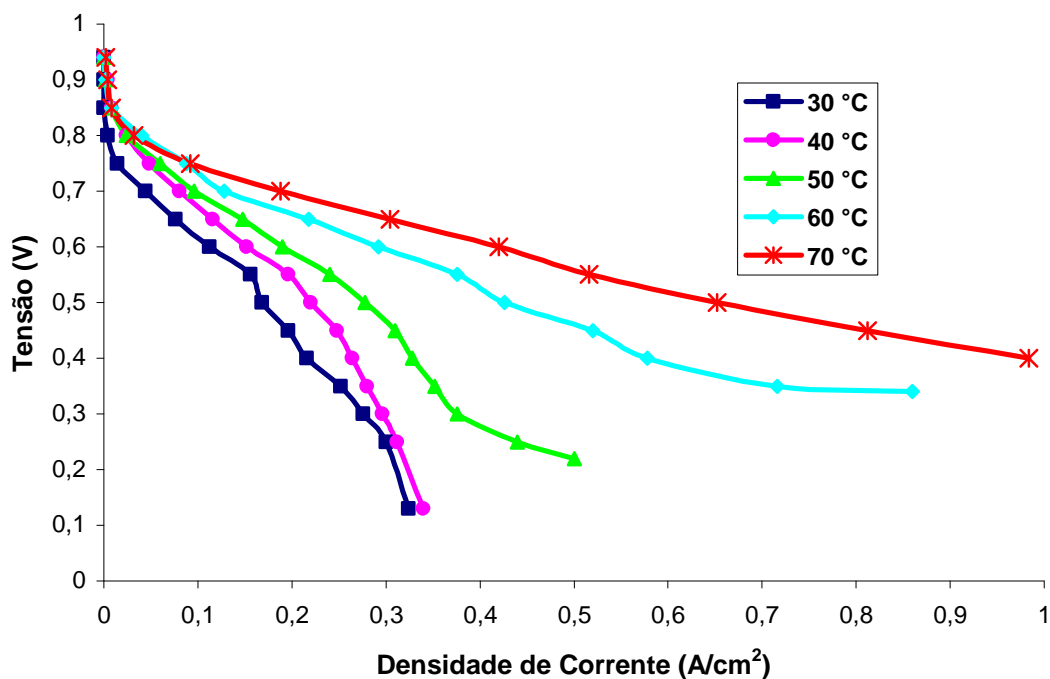


Figura 4.12 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 85 °C e vazões de H₂ e O₂ de 200 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

Após toda a bateria de testes descrita acima, outros testes foram realizados, mas a eficiência da célula começou a decair consideravelmente com o passar do tempo. As

Figuras 4.13 e 4.14 mostram um comparativo de curvas de polarização para as temperaturas de operação de 30°C e 40°C em combinação com uma temperatura de umidificação de 25°C. As curvas associadas ao “Teste A”, correspondem às curvas já apresentadas na Figura 4.4. As curvas associadas ao “Teste B” correspondem aos testes repetidos sob as mesmas condições operacionais, após cerca de 100 horas de operação.

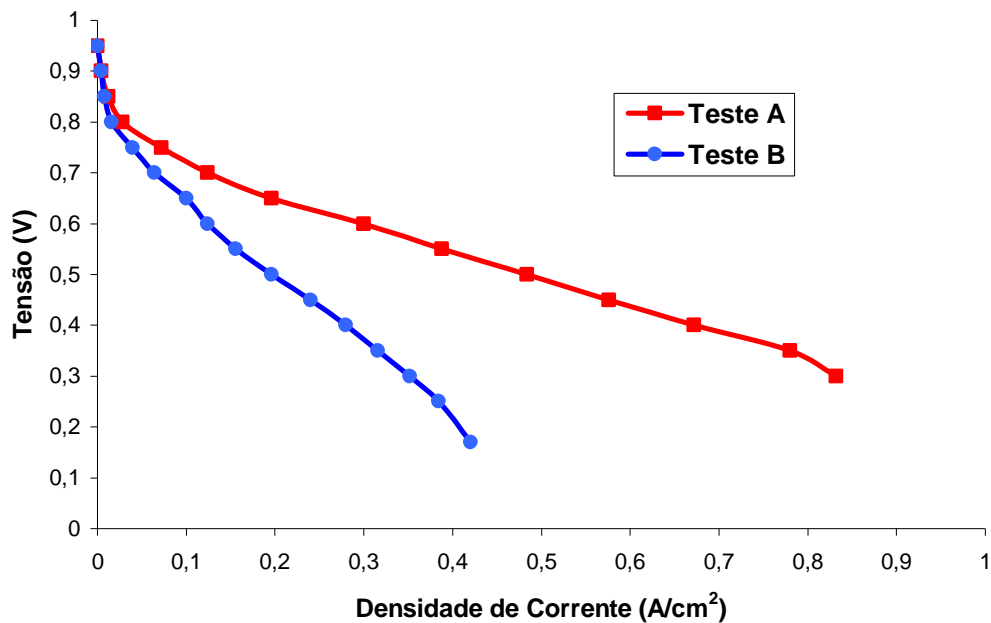


Figura 4.13 - Comparativo entre as curvas de polarização referentes à temperatura de operação de 30°C e temperatura de umidificação de 25°C.

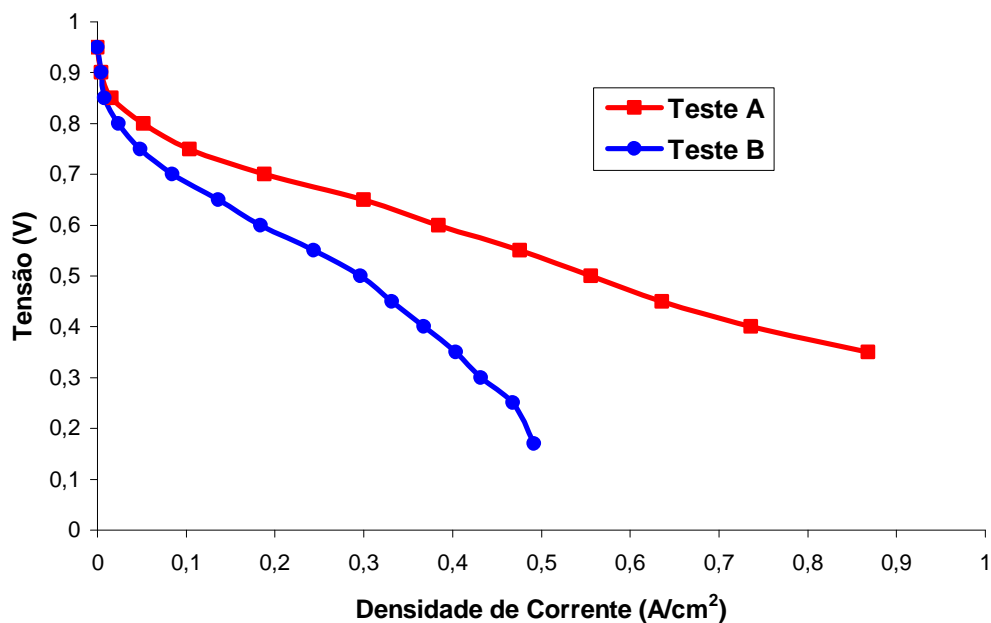


Figura 4.14 - Comparativo entre as curvas de polarização referentes à temperatura de operação de 40°C e temperatura de umidificação de 25°C.

4.3.2. Bateria de Testes 2

Em função da queda brusca de desempenho, identificada na comparação feita nas Figuras 4.13 e 4.14, decidiu-se pela substituição da membrana e dos GDL's da célula-combustível. Foram utilizados componentes idênticos aos originais e a substituição foi realizada no LabCET.

Após essa substituição, uma nova bateria de testes foi realizada, com as vazões de hidrogênio ajustadas em 305 ml/min e de oxigênio em 155 ml/min. Os testes foram realizados nas temperaturas de umidificação de 30, 40, 50, 60 e 70°C em combinação com as temperaturas de operação de 30, 40, 50, 60 e 70°C. As curvas correspondentes à nova bateria de testes são apresentadas nas Figuras 4.15 a 4.19.

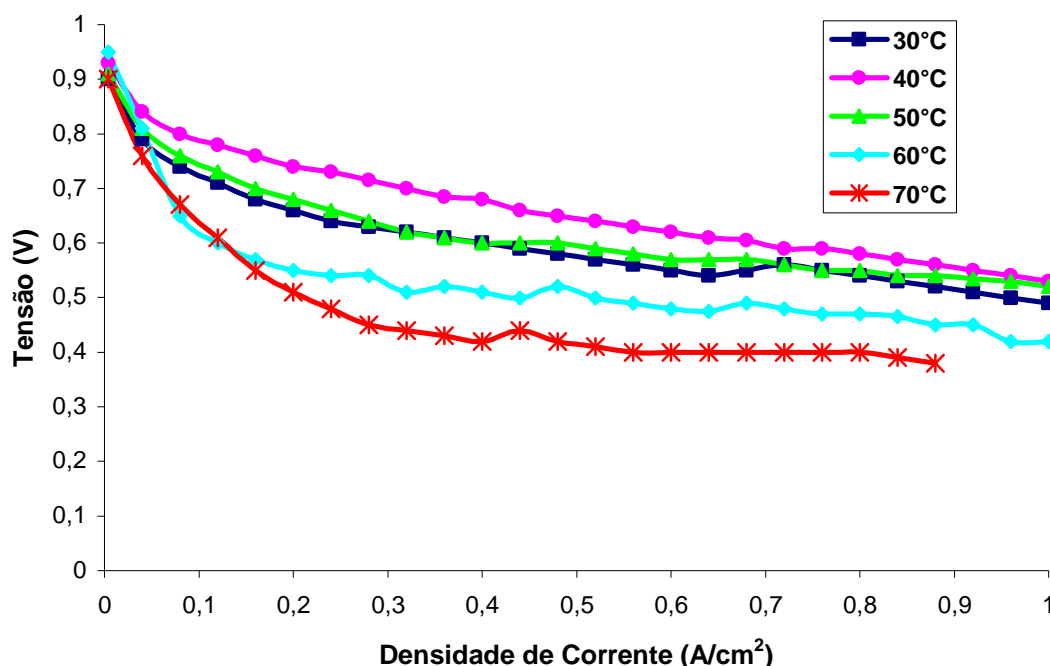


Figura 4.15 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 30°C e vazões de H₂ e O₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

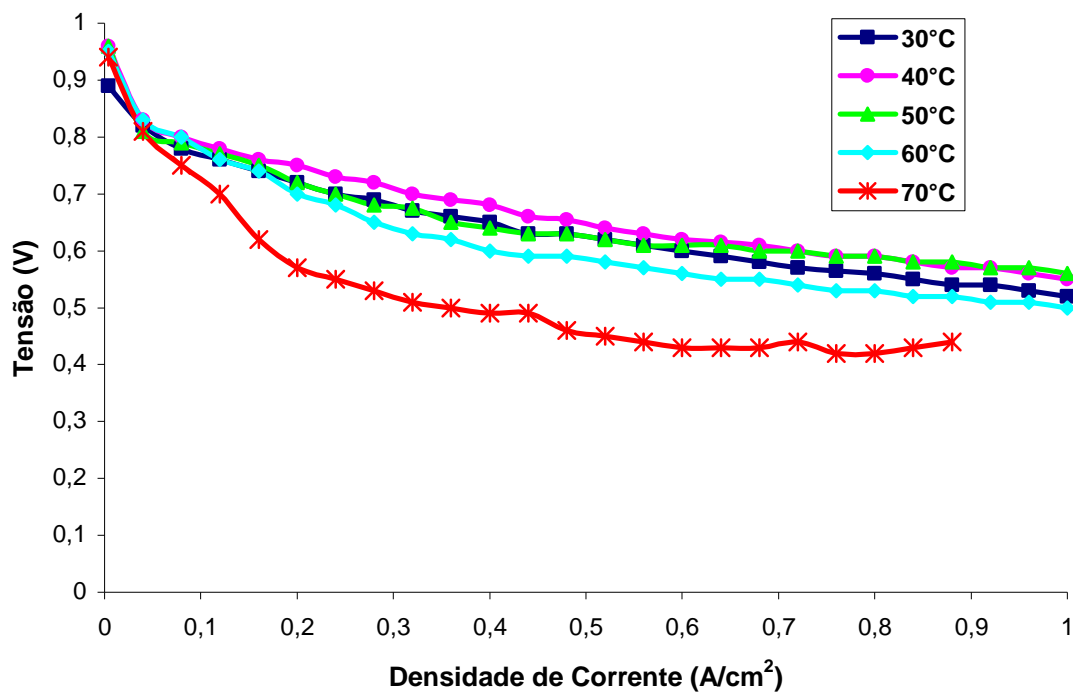


Figura 4.16 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 40°C e vazões de H₂ e O₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

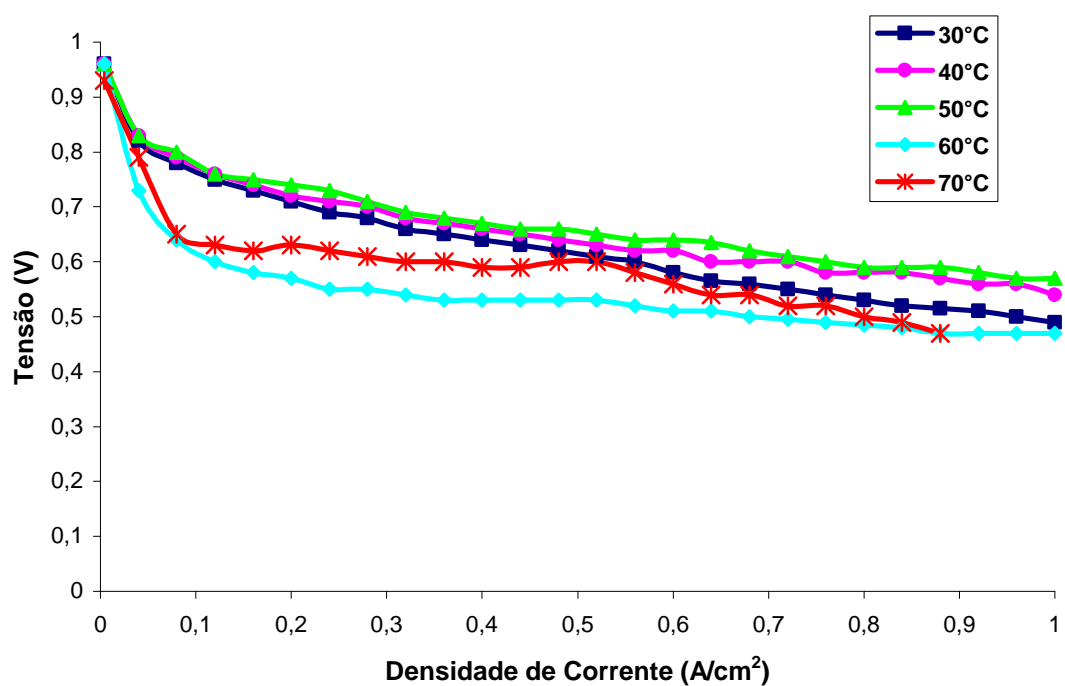


Figura 4.17 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 50°C e vazões de H₂ e O₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

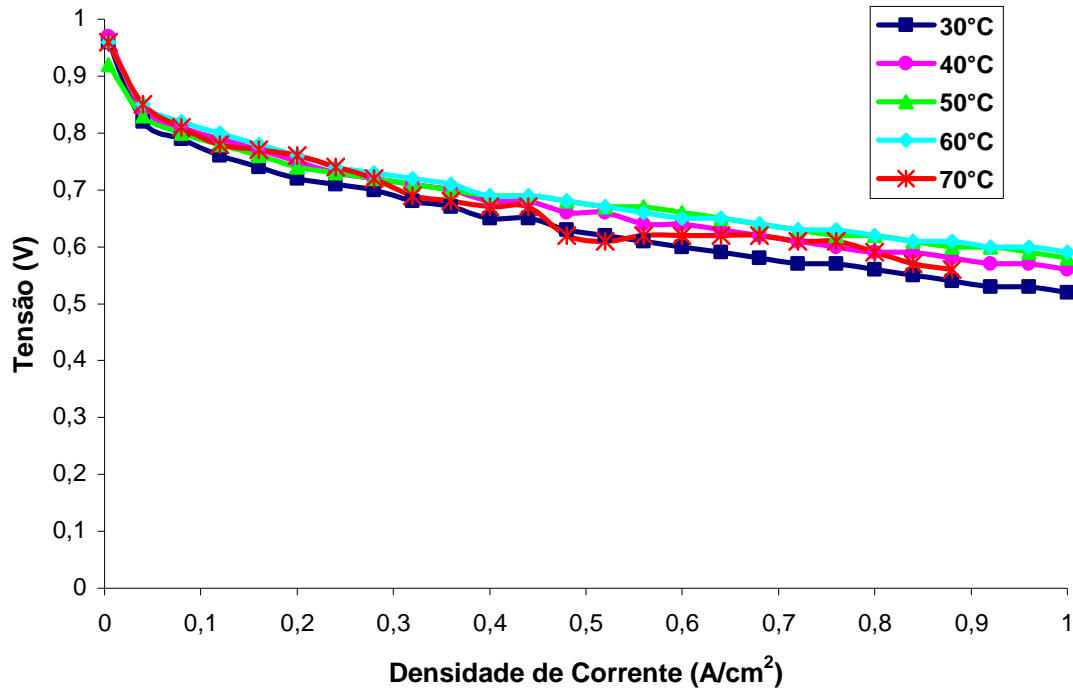


Figura 4.18 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 60°C e vazões de H₂ e O₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

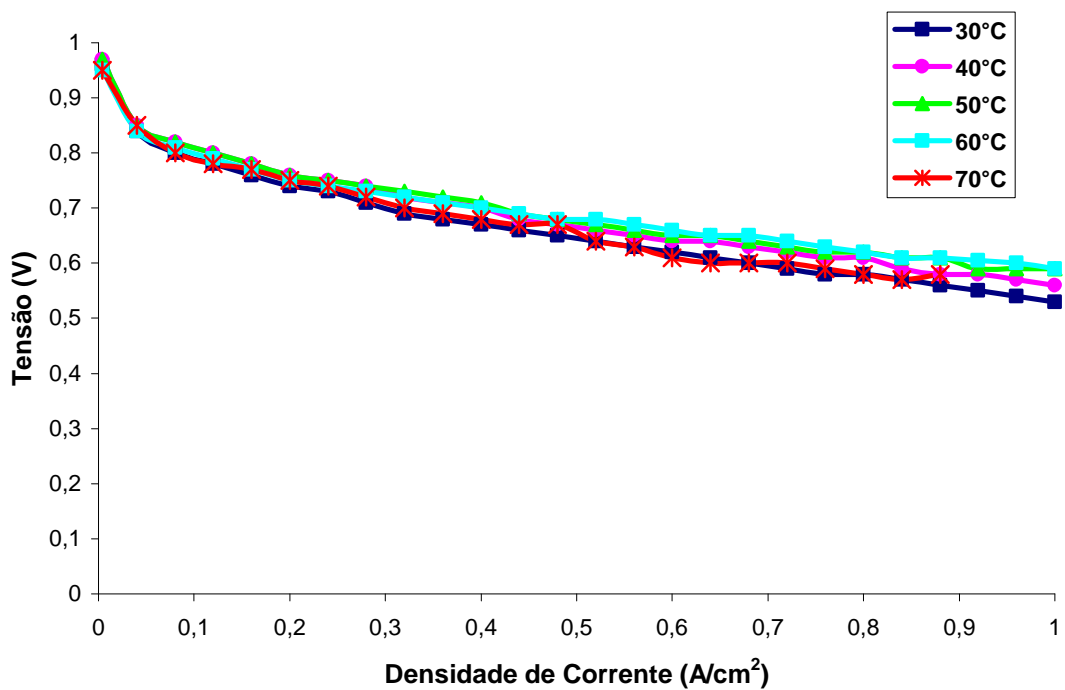


Figura 4.19 - Curvas de polarização correspondentes à temperatura de umidificação de 70°C e vazões de H₂ e O₂ de 305 ml/min e 155 ml/min, respectivamente.

Para as condições de operação apresentadas na Figura 4.19, a Figura 4.20 apresenta as curvas de potência gerada em função da densidade de corrente e a Figura

4.21 apresenta as curvas de eficiência global em função da densidade de corrente. A eficiência global apresentada na figura 4.21 foi calculada através da Equação 3.18.

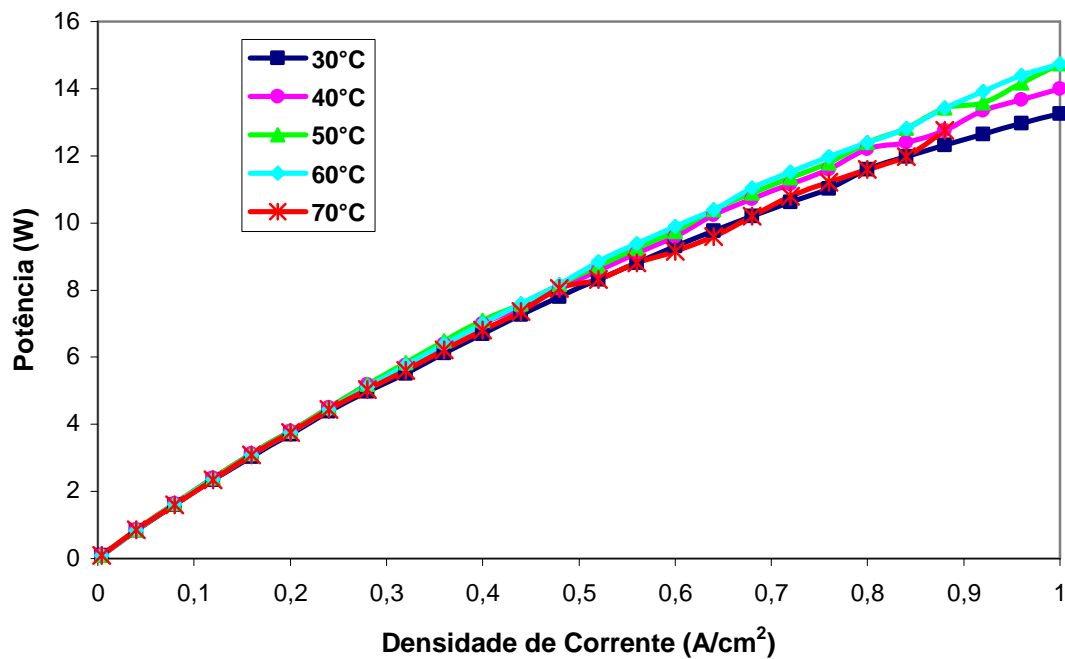


Figura 4.20 - Potência gerada em função da densidade de corrente correspondente a condição de operação apresentada na Figura 4.19.

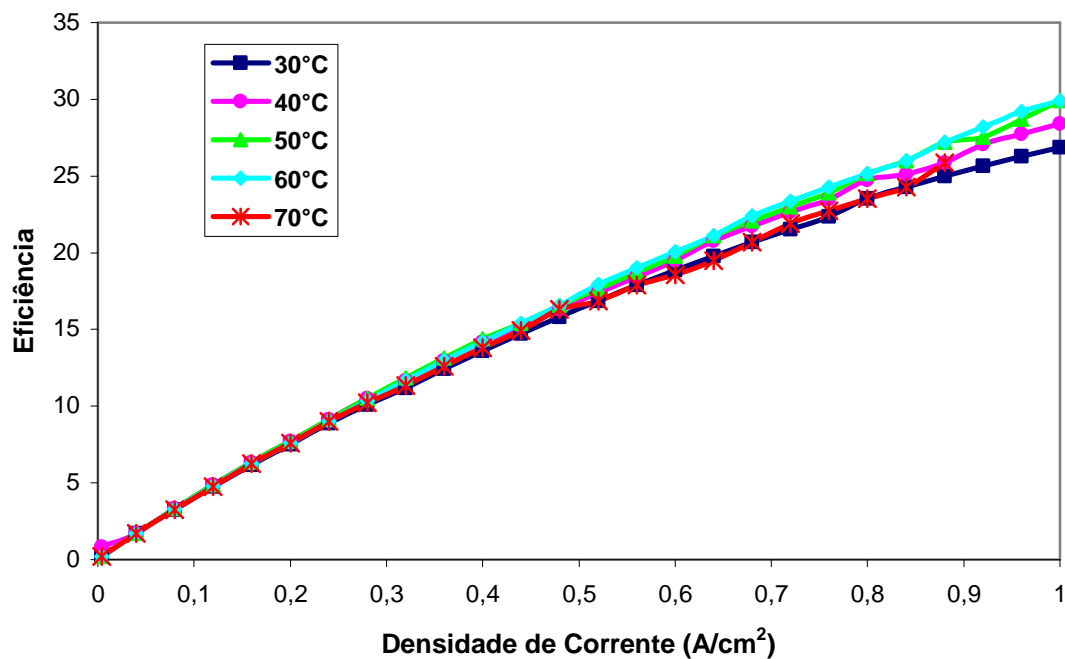


Figura 4.21 - Eficiência global em função da densidade de corrente correspondente a condição de operação apresentada na Figura 4.19.

5. ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1. Curvas de polarização

A repetibilidade dos resultados ficou relativamente comprometida devido a uma série de fatores, dentre os quais pode-se citar a deterioração da membrana, a contaminação progressiva do GDL e variações das condições ambientais (temperatura ambiente e umidade relativa do ar). De acordo com a expectativa repassada pelo fabricante, os componentes da célula-combustível deveriam ter vida útil acima de 5000 horas de operação. Entretanto, ficou evidente a descaracterização da membrana e dos GDL's após cerca de 100 horas de operação. Com relação às condições ambientais, não se dispunha de um controle efetivo da umidade e temperatura da sala de testes.

A Figura 5.1 mostra dois GDL's do lado anódico. O GDL da esquerda é aquele que foi instalado após cerca de 100 horas de operação (novo), enquanto que o GDL da direita corresponde aquele originalmente instalado na célula. Na Figura 5.2 é mostrada a membrana original da célula-combustível, que foi igualmente substituída após 100 horas de operação.



Figura 5.1 - GDL novo (esquerda) e GDL original (direita), após cerca de 100 horas de operação.



Figura 5.2 - Membrana original após cerca de 100 horas de operação.

Com relação aos experimentos, para o caso da Figura 4.4, em que a temperatura de umidificação foi fixada em 25 °C, o desempenho da célula-combustível melhorou com o aumento da temperatura de operação de 30 °C para 40°C, mas diminuiu gradativamente nos testes realizados para temperaturas maiores, no caso 50, 60 e 70 °C.

Para a Figura 4.5, em que a umidificação ocorreu a 50 °C, o desempenho da célula-combustível teve uma tendência de aumento com a elevação da temperatura de operação até atingir 60 °C. Para a temperatura de 70 °C a eficiência caiu. Na temperatura de 50°C ocorreu um comportamento inesperado.

Nas Figuras 4.6 e 4.7, correspondentes às temperaturas de umidificação de 70 °C e 85 °C respectivamente, o aumento da temperatura de operação da célula levou a melhoria do seu desempenho, com exceção do caso correspondente à temperatura de 50 °C.

Nos casos das curvas correspondentes à temperatura de operação de 50 °C das Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, a célula-combustível apresentou um comportamento inesperado, marcado por uma instabilidade operacional.

De acordo com a Figura 4.8, correspondente ao experimento sem umidificação, pode-se observar que o desempenho da célula-combustível foi nitidamente inferior aos casos em que houve umidificação. No início dos testes, quando a temperatura de operação da célula foi aumentada de 30 °C para 40 °C, houve uma tendência de melhora na eficiência, provavelmente devido à existência de umidade residual na membrana, já que haviam sido realizados testes com umidificação anteriormente. A partir da temperatura de 50 °C, tornou-se perceptível uma maior instabilidade da célula. Para a temperatura de operação de 60 °C, não foi possível terminar o teste, indicando que a membrana já estava completamente desidratada. Não foi possível realizar teste para a temperatura de 70°C.

Para os casos das Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12, em que a vazão de hidrogênio foi reduzida para 200 ml/min o comportamento da célula-combustível foi semelhante aos casos anteriormente retratados nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7. Ou seja, para os casos em que a temperatura de umidificação foi de 30 e 50 °C, o desempenho da célula-combustível melhorou até certo ponto com o aumento da temperatura de operação, mas depois ocorreu uma queda. Para os casos em que a temperatura de umidificação foi mais alta (70 e 85 °C), sempre houve melhora do desempenho da célula com o aumento da sua temperatura de operação. Apenas nas Figuras 4.9 e 4.10 ocorreram instabilidades nas curvas correspondentes à temperatura de 60 °C. Em alguns desses testes utilizando vazão de 200 ml/min de hidrogênio, quando a densidade de corrente se aproximava do valor máximo, ocorria uma certa instabilidade operacional provocada pela carência de combustível. Este fato pôde ser comprovado através da colocação do tubo de saída do excesso de hidrogênio em um recipiente com água. Nos momentos em que ocorriam as instabilidades, não era

detectada nenhuma bolha no recipiente, indicando que nenhum excesso de combustível estava saindo da célula.

Pelos testes apresentados anteriormente, verificou-se que existe uma tendência clara de melhoria do desempenho da célula-combustível com o aumento das temperaturas de operação e de umidificação, desde que elas sejam próximas. Isso pode ser facilmente observado nas Figuras 4.4, 4.5, 4.9 e 4.10. As curvas de desempenho da célula-combustível nos casos em que a temperatura de operação foi bem mais alta que a temperatura de umidificação, ficaram abaixo das curvas correspondentes as temperaturas de operação mais baixas. Nos casos em que a temperatura de umidificação foi muito maior que a temperatura de operação, também ocorreu uma queda no desempenho da célula, conforme pode ser observado na Figuras 4.6, 4.7, 4.11 e 4.12. Nessas mesmas figuras, as curvas correspondentes às temperaturas de operação de 30, 40 e 50 °C, apresentam um comportamento abaixo dos níveis apresentados quando a umidificação ocorreu em temperaturas mais baixas (Figuras 4.4, 4.5, 4.9 e 4.10).

Dessa forma, os resultados obtidos concordam apenas parcialmente com o descrito por Atkins et al (2004), de que a temperatura de umidificação deve ser sempre maior ou igual à temperatura de operação da célula-combustível. O melhor desempenho da célula-combustível avaliada ocorre quando suas temperaturas de operação e de umidificação estão próximas. Quando a temperatura de operação é superior a temperatura de umidificação, a taxa de umidificação dos gases não é suficiente para manter a hidratação da membrana. Já no caso oposto, em que a temperatura de umidificação é muito superior à temperatura de operação, uma possível causa para a queda no desempenho da célula-combustível pode ser a condensação do vapor contido nos gases, quando os mesmos entram em contato com a célula numa temperatura mais baixa. Dessa forma, a água líquida formada acaba obstruindo os poros onde os gases entram em contato com os catalisadores, prejudicando as reações químicas.

Pelos resultados apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14 é visível a queda de desempenho da célula-combustível com o tempo de operação, certamente devido à degradação progressiva da membrana e dos GDL's. A causa mais provável para a degradação prematura destes componentes, provavelmente é a baixa qualidade e baixa vida útil dos mesmos, visto que os testes foram sempre realizados com hidrogênio e oxigênio de alta pureza, conforme recomendação do fabricante do equipamento. Um fator que pode ter acelerado a degradação da membrana é a baixa eficiência do sistema de umidificação utilizado, que fez com que a mesma operasse muitas vezes com baixas taxas de umidificação. Também o experimento realizado sem umidificação pode ter afetado a membrana.

Nos testes realizados após a troca da membrana e dos GDL's os resultados melhoraram consideravelmente em todos os casos, mas de certa forma mantiveram as tendências apresentadas nos experimentos anteriores.

Para os casos das Figuras 4.15 e 4.16, nos quais a temperatura de umidificação foi fixada em 30 e 40°C respectivamente, o desempenho da célula-combustível melhorou com o aumento da temperatura de operação de 30°C para 40°C, mas diminuiu gradativamente nos testes realizados para temperaturas maiores, no caso 50, 60 e 70 °C. Mas, no geral, as curvas para umidificação em 40°C foram melhores que as curvas para 30°C, indicando que o aumento desse parâmetro melhora a taxa de umidificação, e portanto, o desempenho da célula-combustível.

No caso da Figura 4.17, correspondente a temperatura de umidificação de 50°C, houve uma tendência de aumento do desempenho até atingir a temperatura de 50°C. Nas temperaturas de 60 e 70°C houve queda no desempenho, sendo que no caso de 70°C a célula apresentou uma certa instabilidade.

Nas Figuras 4.18 e 4.19, correspondentes às temperaturas de umidificação de 60 e 70°C respectivamente, houve tendência de aumento do desempenho até atingir a temperatura de 60°C. Na temperatura de 70°C houve uma pequena queda no desempenho, ocasionada muito provavelmente pela umidificação insuficiente da membrana. Mas no geral, os resultados nesses casos foram melhores que aqueles correspondentes as temperaturas de umidificação menores.

No caso da Figura 4.19, correspondente a temperatura de umidificação de 70°C, houve uma tendência de aumento do desempenho até atingir a temperatura de 50°C. Nas temperaturas de 60 e 70°C houve queda no desempenho, sendo que no caso de 70°C a célula apresentou uma certa instabilidade.

Contudo, todos os testes demonstraram um desempenho regular da célula-combustível. Se analisarmos a região ótima de operação, ou seja, a região onde a mesma apresenta o melhor desempenho, que é a região entre 0,5 V e 0,7 V, a eficiência global geralmente ficou acima de 15%, mesmo considerando um excesso de combustível muito elevado. Nos casos em que o desempenho da célula foi melhor (após a troca da membrana e dos GDL's), mesmo com o grande excesso de combustível, a eficiência geralmente ficou entre 25 e 30%. Na Figura 4.21 é possível observar tal fato para o caso da temperatura de umidificação de 70°C.

Em todas as curvas apresentadas foi possível identificar o ponto de inflexão que faz a transição da região onde predominam as perdas por ativação para a região onde predominam as perdas ôhmicas. Já o segundo ponto de inflexão, o qual representa a transição das perdas ôhmicas para as perdas de concentração, não pode ser identificado. Tal fato foi ocasionado pelas limitações da carga dinâmica utilizada, que não permitia a

operação acima de 25 A. Esse segundo ponto de inflexão normalmente só ocorre em correntes de operação maiores que 25 A.

Como a célula-combustível utilizada nos experimentos não contava com sistema de controle de vazão em função da carga gerada, em cada teste eram fixadas as vazões de hidrogênio e oxigênio necessárias para operação à plena carga, considerando excessos da ordem de 20% para essas condições. Com isso, quando a célula estava com carga parcial, os excessos muitas vezes ficavam bem acima de 100%, o que fazia com que a eficiência fosse muito baixa (abaixo de 10%).

Em experimentos realizados com uma vazão de hidrogênio muito próxima ao valor estequiométrico, foram obtidos valores de eficiência na casa de 50%. Os experimentos nessa condição não foram avaliados a fundo devido às instabilidades operacionais. Quando o experimento chegava próximo à carga nominal da célula, não era possível medir os valores de tensão e corrente, devido às suas variações constantes. Esse problema foi causado pela carência de combustível nessa condição de operação.

No caso do teste feito para avaliar a influência do aumento da temperatura sobre o desempenho da célula-combustível, mantendo a tensão constante em 0,6 V, percebeu-se uma queda de cerca de 0,1 A para cada 1°C de aumento de temperatura. A temperatura de operação da célula foi programada para 50°C, mas como não foi utilizado um ventilador auxiliar, a temperatura subiu além dos 60°C. Como a tensão foi mantida constante, a queda no valor da corrente representava uma queda proporcional na potência gerada, e conseqüentemente, na eficiência da célula-combustível.

Devido ao longo tempo para obtenção de cada curva de polarização, ocasionado principalmente pelo baixo tempo de resposta do sistema de umidificação, a repetição dos testes só ocorreu vários dias após o anterior. Como a membrana e os eletrodos apresentaram uma queda de desempenho significativa ao longo do tempo, as curvas de polarização para as mesmas condições de operação, não apresentaram repetibilidade.

5.2. Controle Térmico

A Tabela 5.1 mostra as propriedades utilizadas na simulação unidimensional da transferência de calor no interior da célula-combustível. De acordo com informação do fabricante, o coeficiente de transferência de calor para as placas de grafite é da ordem 20 W/m.K. Não houve uma informação precisa relativamente as placas de cobre, prejudicando uma análise precisa dos resultados, tendo em vista variações significativas na sua condutividade térmica, se misturado com outros elementos. Nas regiões das placas de grafite, onde estão os canais de distribuição dos gases, foi considerado que o efeito da condução na região sólida (grafite) é predominante, ou seja, o efeito da convecção no interior dos canais foi desprezado. Esses canais de distribuição dos gases têm seção

quadrangular, com 0,85 mm de lado. A área de contato de cada placa de grafite com seu respectivo GDL foi estimada em aproximadamente 15 cm². Como a condutividade térmica do GDL não é conhecida e sua espessura é muito pequena, seu efeito foi desconsiderado. Essa hipótese é embasada em Hoogers (2003), o qual mostra que os GDL's são ótimos condutores térmicos.

Tabela 5.1 - Propriedades utilizadas na simulação.

	k (W/m.K)	L (m)
Placas de Cobre (Cu)	397,5	5,0x10 ⁻³
Placas de Grafite (gr)	20,77	12,0x10 ⁻³
Camada Difusora de Gás (GDL)	-	2,0x10 ⁻⁴
Eletrólito (el)	0,4	5,1x10 ⁻⁵

Na Tabela 5.2 são apresentadas as temperaturas utilizadas nas simulações realizadas com auxílio do programa EES.

Tabela 5.2 - Propriedades utilizadas na simulação.

Temperatura	°C
T ₂	70,1
T ₄	68,5
T ₈	69,4
T ₁₀	68,2

De acordo com o primeiro método apresentado, o calor remanescente na célula-combustível, calculado através da Equação [3.20], é igual a 17,35 W. Para esse cálculo, considerou-se temperatura de operação de 70,1°C, pressão de operação de 1,5 bar (abs) e geração elétrica de 14,75 W. Considerando a hipótese de fluxos de calor iguais para o lado catódico e para o lado anódico, pela Equação [3.26], tem-se que:

$$q_a'' = q_c'' = 3470 \text{ W/m}^2$$

Se os valores das temperaturas medidas no experimento realizado (célula a plena carga) forem utilizados, aplicando as Equações. [3.27] e [3.30], pode-se calcular os fluxos de calor para o lado catódico (q_c'') e para o lado anódico (q_a'').

$$q_c'' = 5307 \text{ W/m}^2$$

$$q_a'' = 3980 \text{ W/m}^2$$

Se estes valores forem adicionados, considerando os fluxos de calor uniformes em toda a área do MEA, o calor residual é igual a 23,22 W.

Caso se utilize a Equação [3.33], conforme sugerida por Larminie e Dicks (2000), para uma geração elétrica de 14,75 W (máxima potência obtida), numa tensão de 0,59 V (baseado nos resultados experimentais), o calor residual a ser dissipado corresponde a 16,5 W. Neste caso, se considerarmos fluxos de calor iguais para ambos os lados, temos que, pela Equação [3.26]:

$$q_c'' = q_a'' = 3300 \text{ W/m}^2.$$

O resultado encontrado utilizando o modelo simplificado está em concordância com a equação empírica sugerida por Larminie e Dicks (2000), pois a diferença entre os valores encontrados pelos dois métodos foi inferior a 5%. Entretanto este resultado difere bastante daquele encontrado através dos valores experimentais, principalmente no lado do cátodo, em que a diferença foi da ordem de 53%. No lado do ânodo, essa diferença foi menor que 15%.

A razão para essa diferença nos resultados se deve principalmente as incertezas de medição devido ao uso de termopares e também as considerações feitas para o modelo simplificado de cálculo, o qual foi baseado em transferência de calor unidimensional e em fluxos de calor uniformes no interior da célula. Como as placas de cobre apresentam uma alta condutividade térmica, os fluxos de calor nas outras direções são significativos, devendo estas também ser avaliados. Essa afirmação pode ser justificada pelo simples fato das temperaturas medidas nas superfícies externas das placas de cobre serem inferiores aos valores calculados para essas regiões através do modelo simplificado desenvolvido.

Estudos complementares são requeridos, buscando uma concordância definitiva dos resultados, realizando estudo numérico bidimensional e novos testes em bancada apropriadamente montada com os termopares devidamente calibrados.

Uma questão que precisa ser avaliada é a condutividade térmica das placas de cobre. A informação passada pelo fabricante é que estes componentes foram fabricados com cobre puro e por isso, nos cálculos teóricos foi utilizada a condutividade térmica de 397,5 W/m.K. Entretanto, suspeita-se que estas placas sejam de uma liga de cobre, que poderia ter uma condutividade térmica até 10 vezes menor que a do cobre puro. Caso essa suspeita esteja correta, o resultado do modelo simplificado desenvolvido se aproximaria bem mais do resultado experimental.

6. GERAÇÃO DISTRIBUÍDA

6.1. Perspectiva de Aplicação de Células-Combustível Tipo PEM na Geração Distribuída

As células-combustível tipo PEM são consideradas como uma alternativa promissora para aplicação como acionadores primários em sistemas de geração distribuída. Sua faixa de aplicação para geração distribuída de energia elétrica atende desde poucos kW até plantas com potência instalada de cerca de 1 MW.

Em todo mundo existem diversas plantas instaladas, a grande maioria em caráter experimental ou demonstrativo, conforme observado por Hoogers (2003) e por Larminie e Dicks (2000). No Brasil, a empresa Electrocell desenvolveu recentemente um projeto em parceria com a AES Eletropaulo para fabricação de um sistema de geração distribuída baseado em célula-combustível PEM de 30 kW, para gerar energia elétrica para o CIETEC, em São Paulo. Também no Centro de Pesquisa da Eletrobrás, a Electrocell foi responsável pelo fornecimento de uma célula-combustível tipo PEM de 10 kW, que fornece parte da energia elétrica consumida. Ambas têm a finalidade principal de servir como plantas de estudo e demonstração.

Como essa tecnologia está associada a baixas temperaturas de operação (em torno de 80°C), sua aplicabilidade em sistemas de cogeração é restrita para aplicações que demandem apenas água quente, em temperatura máxima de 70°C. Kato (2003) realizou um estudo para avaliação da aplicabilidade de células PEM de poucos kW para fornecimento de energia elétrica e água quente em residências japonesas. Kreutz (2000) avaliou a aplicabilidade desta tecnologia para geração e cogeração residencial e distrital. Entretanto, pesquisas têm avançado com o intuito de desenvolver membranas que suportem temperaturas de operação acima de 100°C, o que permitiria também a obtenção de vapor de baixa pressão e/ou água quente em temperaturas mais elevadas, o que poderia ampliar a aplicabilidade de tal tecnologia para cogeração.

Como apresentam partida rápida, as células PEM podem também ser aplicadas em sistemas de geração para o horário de ponta, para sistemas de emergência, em sistemas de back-up e em ambientes onde a poluição sonora não é permitida. Também no sistema isolado, as células PEM podem ser uma alternativa a geração com motores diesel.

O custo desta tecnologia ainda é elevado. Em cotações realizadas com grandes fabricantes em nível mundial, constatou-se que o custo específico ainda está acima de US\$3.000/kW instalado (preço FOB). No Brasil foram identificados dois fabricantes de células-combustível tipo PEM, mas nenhum em escala comercial. Tais equipamentos são fabricados sob encomenda, com custos muito acima dos equipamentos importados. Além disso, alguns dos componentes não são desenvolvidos no país.

Uma aplicação efetiva dessa tecnologia, dependerá essencialmente de uma redução expressiva desse custo, para algo em torno de US\$1.000/kW a US\$1.500/kW. Para que isso seja possível, torna-se necessário o desenvolvimento de materiais e processos que possam reduzir os custos de fabricação desses equipamentos. Além disso, é necessária a criação de um mercado que possa proporcionar a produção em grande escala, o que também proporcionará a redução do preço dessa tecnologia.

Também existe a necessidade de desenvolvimento de reformadores de combustíveis industriais com custos acessíveis e de alta eficiência, de forma a possibilitar a utilização destes combustíveis nas plantas. A operação com hidrogênio, além de cara é complicada por questões de segurança. Para sua viabilização, seria necessário o preço deste gás ter valores compatíveis ao custo do gás natural.

No Brasil em particular, caracterizado por um parque gerador predominantemente baseado em fontes renováveis, as células-combustível movidas a hidrogênio poderiam ter uma aplicação estratégica. Especialmente em relação as PCH's e usinas eólicas, que normalmente apresentam energia firme bem abaixo da capacidade instalada e são fortemente influenciadas pelas condições climáticas, as células poderiam ser complementares. Ou seja, as usinas poderiam operar gerando seu potencial máximo (influenciado pelas condições climáticas), 24 horas por dia, durante todo o ano, pois nos horários em que a demanda fosse inferior a capacidade de geração, o excedente de energia poderia alimentar eletrolisadores de água para produção de hidrogênio. O hidrogênio seria então uma forma de armazenar energia para os períodos em que a demanda fosse maior que a capacidade de geração, quando então as células-combustível entrariam em operação. Como esse hidrogênio estaria sendo gerado com uma energia que normalmente não é aproveitada, seu custo de produção seria baixo, repercutindo diretamente no custo da energia elétrica gerada. Esta aplicação é ainda futurista, visto que seria necessária primeiramente a redução do custo das células-combustível e dos eletrolisadores para patamares aceitáveis do ponto de vista econômico.

6.2. Avaliação Termoeconômica Preliminar de uma Microplanta de 30 kW

Como o LabCET conta com duas bancadas de cogeração da ordem de 30 kW cada, uma delas composta por uma micro turbina e outra por um conjunto motogerador, ambos a gás natural, tornou-se interessante fazer uma análise comparativa dos dados obtidos nestas bancadas com valores teóricos calculados para uma célula-combustível tipo PEM da mesma ordem de grandeza. Dessa forma, foram utilizadas características operacionais de uma célula PEM de 30 kW, que já é produzida em escala comercial. No presente capítulo é feita uma análise preliminar de uma célula PEM de 30 kW, a partir das informações levantadas. A

análise comparativa é apresentada no Capítulo 6.3. A Tabela 6.1 mostra as principais características da célula-combustível avaliada.

Tabela 6.1 - Características operacionais fornecidas pelo fabricante da Célula-Combustível tipo PEM de 30 kW.

Potência Nominal	30 kW
Eficiência elétrica (carga nominal)	40%
Consumo de hidrogênio	26,91 m ³ /h
Pureza exigida para o hidrogênio	99,999%
Preço do equipamento (turn-key no Brasil)	US\$225.000,00 *
Custo específico do equipamento (turn-key)	US\$7.500,00/kW *

* US\$1,00 = R\$2,50.

Para o caso de operação da célula-combustível a plena carga, utilizando as informações fornecidas pelo fabricante, pode-se calcular o consumo de combustível (kg/s) através da Equação [6.1].

$$\dot{W}_{el}^g = h_{fc} \cdot \dot{m}_{H_2}^g \cdot PCI_{H_2} \quad [6.1]$$

Para calcular o consumo volumétrico de combustível (m³/s), utiliza-se a Equação [6.2].

$$\dot{V}_{H_2}^g = \frac{\dot{m}_{H_2}^g}{r_{H_2}} \quad [6.2]$$

Onde:

$$r_{H_2} = \text{Massa específica do hidrogênio (kg/m}^3\text{)}.$$

Como não há histórico dos outros custos operacionais e dos custos de manutenção da microturbina e do conjunto motogerador avaliados, assim como não se tem nenhuma dessas informações referentes à célula-combustível utilizada na análise, foi utilizado apenas o custo do combustível para o cálculo do custo da energia gerada (R\$/MWh). O cálculo foi feito para utilização destes sistemas para geração de energia elétrica no horário de ponta, visto que não será avaliada a possibilidade de cogeração. Para avaliar a aplicação de tais equipamentos para cogeração, haveria a necessidade de identificar perfis de demanda térmica compatíveis com cada um deles. No caso da célula-combustível avaliada, fica difícil a viabilidade técnica da cogeração, visto que a temperatura de operação da mesma é de apenas 65°C.

Dessa forma, os equipamentos irão operar durante 3 horas diárias, apenas no dias úteis da semana. Considerando que durante o período de um ano existem 52 semanas, os

equipamentos irão operar no máximo 260 dias por ano. Como ocorrem alguns feriados e paradas não programadas, vamos assumir que a operação de tais equipamentos ocorrerá em 250 dias do ano, o que perfaz um total de 750 horas anuais de operação. Assumindo que os equipamentos operem a plena carga durante todo o período, a célula-combustível irá gerar um total de 22,5 MWh/ano. Se o hidrogênio entrar no equipamento na pressão ambiente, serão necessários 20.185 m³/ano do gás. Considerado um custo do hidrogênio de US\$4,00/m³ (estimado para uma escala de consumo elevada), o custo total do combustível consumido é de US\$80.740,00/ano. Dividindo esse valor pelo total de energia gerada durante o ano, encontra-se o custo do US\$3.588,45/MWh (considerando apenas o custo operacional do combustível). Se o hidrogênio for comprado em cilindros, seu preço atualmente fica entre US\$20,00/m³ e US\$25,00/m³.

Para se ter idéia, o custo da energia elétrica no horário de ponta para consumidores industriais pertencentes ao grupo ligado em baixa tensão (A4), atualmente fica abaixo de US\$500,00/MWh*, considerando todos os impostos inclusos. Esse é um caso extremo de custo da energia elétrica em nível industrial. Para que o custo da energia gerada com células-combustível possa ser próximo a esse custo, o preço do hidrogênio deveria ser no máximo US\$0,50/m³. Não esquecendo que para essa avaliação não foram considerados os demais custos de operação e manutenção e não foi levado em conta o tempo de retorno do investimento. Se forem levados em conta esses fatores, o custo do hidrogênio deve ser menor que US\$0,10/m³.

6.3. Comparação de Microplanta PEM de 30 kW com Motor de Combustão Interna e Microturbina à Gás Natural

A partir dos resultados obtidos no capítulo anterior, foi elaborado um comparativo com resultados disponíveis para uma microturbina a gás natural e para um conjunto motogerador a gás natural, ambos instalados no LabCET. Como nos três casos avaliados não existiam informações seguras dos demais custos de operação e nem dos custos de manutenção, a comparação foi baseada apenas nos custos operacionais ocasionados pelo consumo de combustível, o qual tende a ser a parcela mais significativa no custo total da energia gerada. Para essa análise, foi considerado um custo de gás natural de US\$0,40/m³, visto que o laboratório ainda não está ligado ao sistema de distribuição da SCGás. O poder calorífico inferior do gás natural foi considerado com sendo de 36.500 kJ/m³. Informações complementares sobre os sistemas discutidos estão disponíveis no trabalho de Rücker (2004).

* US\$1,00 = R\$2,50.

Conforme já descrito, a análise dos três equipamentos foi realizada para o caso de geração no horário de ponta, perfazendo um total de 750 horas de operação ao ano.

As principais características da microturbina, do conjunto motogerador e da célula-combustível estão descritas na Tabelas 6.2, 6.3 e 6.4, respectivamente.

Tabela 6.1 - Características da microturbina a gás natural existente no LabCET.

Potência nominal ISO	28,0 kW _{el}
Potência nominal real	26,2 kW _{el}
Eficiência elétrica (carga nominal)	25%
Total de energia elétrica gerada	19,65 MWh/ano
Consumo específico de gás natural	10,35 m ³ /h
Preço do equipamento (turn-key)	US\$85.000,00 *
Custo específico do equipamento (turn-key)	US\$3.035/kW *
Custo da energia gerada (combustível)	US\$158,10/MWh *

* US\$1,00 = R\$2,50.

Tabela 6.2 - Características do conjunto motogerador a gás natural existente no LabCET.

Potência nominal	30,0 kW _{el}
Eficiência elétrica (carga nominal)	28%
Total de energia elétrica gerada	22,5 MWh/ano
Consumo específico de gás natural	10,59 m ³ /h
Preço do equipamento (turn-key)	US\$25.000,00 *
Custo específico do equipamento (turn-key)	US\$835/kW *
Custo da energia gerada (combustível)	US\$141,15/MWh *

* US\$1,00 = R\$2,50.

Tabela 6.3 - Características da célula-combustível tipo PEM de 30 kW utilizada na análise.

Potência nominal ISO	30 kW _{el}
Eficiência elétrica (carga nominal)	40%
Total de energia elétrica gerada	22,5 MWh/ano
Consumo específico de combustível	26,91 m ³ /h
Pureza exigida para o hidrogênio	99,999%
Preço do equipamento (turn-key)	US\$225.000,00 *
Custo específico do equipamento (turn-key)	US\$7.500,00/kW *
Custo da energia gerada (combustível)	US\$3.588,45/MWh *

* US\$1,00 = R\$2,50.

De acordo com a literatura técnica sobre reformadores de gás natural, eficiências da ordem de 70% já são encontradas. Kreutz (2000) mostra valores de eficiência de até 75% para reformadores com vapor d'água. Considerando um reformador com essa ordem de eficiência, acoplado a célula-combustível utilizada na análise, a eficiência global do conjunto ficaria na casa dos 30%. Esse valor é pouco superior aos valores de eficiência dos outros dois sistemas analisados, mas não justifica por si só a adoção da célula-combustível como solução. Além disso, no custo utilizado na análise da célula-combustível não estava incluso o reformador.

7. CONCLUSÕES

Células-combustível tipo PEM, as quais tiveram seu desenvolvimento impulsionado principalmente pelas pesquisas voltadas para a área veicular, se apresentam como uma interessante opção também para geração de energia em sistemas de geração distribuída de energia elétrica. Sua entrada definitiva no mercado dependerá de melhorias técnicas que ainda podem ser implementadas para aumento da eficiência de operação e principalmente para redução dos custos de fabricação. Tais ações se fazem necessárias para que sua viabilidade econômica frente a outras tecnologias de geração se torne realidade.

Atualmente, em virtude de seu elevado preço e das dificuldades ocasionadas pelo fato desta tecnologia trabalhar com hidrogênio como combustível, sua aplicação só se justifica em casos excepcionais ou em plantas para estudo e demonstração. O apelo ambiental, apesar de forte, sozinho não é suficiente para colocar as células-combustível como uma alternativa viável ao problema energético.

A célula-combustível de fabricação nacional utilizada na parte experimental do presente trabalho ainda apresenta muitos problemas operacionais, que necessitam de correção para atingir o padrão dos fabricantes internacionais. Além disso, o preço do equipamento nacional está muito acima dos equipamentos importados. Dessa forma, torna-se necessária a intensificação da pesquisa nesta área, de forma que o país consiga fabricar células-combustível com a mesma qualidade e a custos competitivos com os equipamentos importados.

A partir dos resultados experimentais, percebe-se que a melhor condição de operação da célula-combustível avaliada ocorre quando sua temperatura de operação está em torno de 70°C, desde que a taxa de umidificação da membrana seja adequada. O melhor desempenho do equipamento ocorre em tensões próximas a 0,6 V, o que está de acordo com os valores encontrados na literatura técnica especializada.

Dentre os principais problemas do equipamento avaliado, pode-se destacar a existência ainda precária de sistema de umidificação e a inexistência de controle da temperatura de operação. O controle destes dois parâmetros é de fundamental importância para o desempenho da célula PEM, conforme pode ser observado nos experimentos realizados. De uma forma geral, os resultados mostram que o aumento da temperatura de operação tende a aumentar a eficiência do equipamento, desde que a umidificação da membrana seja adequada. Os testes se limitaram à temperatura de operação de 70°C porque o sistema de umidificação montado em laboratório não permitiu operar o equipamento de forma adequada acima dessa temperatura. Dispondo de um sistema de umidificação eficiente, há a perspectiva de operar com temperaturas da ordem de 100°C.

A qualidade de alguns componentes é questionável, visto que sua vida útil ficou muito abaixo do esperado. Para aplicações práticas em sistemas de geração estacionária, tais componentes deveriam ter uma vida útil de pelo menos 40.000 horas contínuas de operação.

Existe a necessidade de um controle efetivo da temperatura de operação da célula-combustível, de forma que é necessário o desenvolvimento de um sistema de resfriamento adequado para a célula estudada. Outra necessidade é o desenvolvimento de um sistema de controle das vazões dos reagentes de acordo com a carga gerada. No sistema atual, as vazões foram reguladas sempre constantes, independentemente da potência que está sendo gerada. Com isso, o consumo de combustível tornou-se excessivo, principalmente quando o equipamento operou em carga parcial.

A partir das observações feitas no presente trabalho, podem-se destacar os seguintes assuntos que devem ser estudados em trabalhos futuros:

- Desenvolvimento de membranas que suportem maiores temperaturas de operação;
- Desenvolvimento de sistemas de umidificação da membrana;
- Sistemas de controle efetivo da temperatura de operação da célula-combustível;
- Estudo detalhado do processo termodinâmico e de transferência de calor da célula-combustível;
- Estudo detalhado das reações químicas que ocorrem no interior da célula;
- Desenvolvimento de eletrodos que utilizem catalisadores mais baratos e que sejam menos sensíveis ao monóxido de carbono;
- Desenvolvimento de sistemas precisos de controle das vazões dos reagentes;
- Desenvolvimento de reformadores de combustíveis industriais de baixo custo e alta eficiência.

Com relação à entrada das células-combustível no mercado de geração estacionária de energia elétrica como uma opção economicamente competitiva, ainda existe um longo caminho a ser percorrido por pesquisadores e fabricantes de tais equipamentos. Novas opções de materiais e novos processos de fabricação precisam ser desenvolvidos, a fim de reduzir de forma significativa o custo de tais equipamentos, e, uma estrutura adequada de produção, transporte e armazenagem de hidrogênio a preços acessíveis precisa ser criada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Acres, G. J. K., “Recent Advances in Fuel Cell Technology and its Applications”, Journal of Power Sciences, vol. 100, pp. 60-66, 2001.
- [2] Andreaus, B., Scherer, G. G., “Proton-conducting polymer membranes in fuel cells – humidification aspects”, Solid State Ionics, 2003.
- [3] Atkins, J. R., Savett, S. C., Creager, S. E., “Large-scale current fluctuations in PEM fuel cells operating with reduced feed stream humidification”, Journal of Power Sources, 2004.
- [4] Balestieri, J. A. P., “Cogeração: Geração Combinada de Eletricidade e Calor”, Editora da UFSC, Florianópolis-SC, 2002.
- [5] BEN 2005, “Balanço Energético Nacional 2005”, Ministério de Minas e Energia.
- [6] BP, 1999, BP Amoco Statistical Review of World Energy, disponível em <<http://www.bp.com>>. Acesso em: abril de 2005.
- [7] Bruijn, F. A., Papageorgopoulos, D. C., Sitters, E. S. & Janssen. G. J. M., “The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes”, Journal of Power Sources, vol.110, pp. 117-124, 2002.
- [8] Campbell, S. A., “Porous Electrode Substrate for an Electrochemical Fuel Cell”, U.S. Patent 5.863.673, 1999.
- [9] Carrette, L., Friedlich, K. A., Stimming, U., “Fuel Cells – Fundamentals and Applications”, Fuel Cells, vol. 1, pp. 05-39, 2001.
- [10] CENEH – Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio, “Sistema de Geração de Energia Elétrica através de Células a Combustível Operando com Hidrogênio obtido da Reforma de Etanol”, Unicamp, Campinas/SP. Maiores informações: www.ifi.unicamp.br/ceneh .
- [11] Choudhary, T. V. & Goodman, D. W., “CO-free fuel processing for fuel cell applications”, Catalysis Today, vol. 77, pp. 65-78, 2002.

- [12] DeHoff, R. T., "Thermodynamics in material science", 1st Edition, McGraw-Hill, New York, USA, 1993.
- [13] EG&G Services Parsons Inc. Scienc Applications International Corporation, "Fuel Cell Handbook", Sixth Edition, U.S. Departement of Energy, Morgantown, West Virginia, 2002.
- [14] Gacciola, G., Antonucci, V., Freni, S., "Technology up date and new strategies on fuel cells", Journal of Power Sources, vol. 100, pp. 67-79, 2001.
- [15] Godat, J. e Marechal, F., "Optimization of a fuel cell system using process integration techniques", Journal of Power Sources, vol. 118, pp. 411-423, 2003.
- [16] Ghenciu, A. F., "Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems", Current Opinion in Solid State and Material Science, vol. 6, pp. 389-399, 2002.
- [17] GRI 03/1999, "The Role of Distributed Generation in Competitive Energy Markets", Distributed Generation Forum, Gas Research Institute (GRI), 1999.
- [18] Hamada, A., et *al.*, Sanyo Electric Co, European Patent EP0.743.693, 1996.
- [19] Holdren, J. P., "Energy in Transition", Scientific American, September, pp. 109-115, 1990.
- [20] Holt, C. T., Azad, A. M., Swartz, S. L., Rao, R. R. & Dutta, P. B., "Carbon monoxide sensor for PEM fuel cell systems", Sensors and Actuators B, vol. 87, pp. 414-420, 2002.
- [21] Hoogers, G., "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press, New York, USA, 2003.
- [22] Jesus, J. R., "Obtenção e Avaliação das Propriedades Físico-Químicas de Membranas Poliméricas SPEEK/PANI de Condução Mista", Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Química da UFSC, Florianópolis, 2005.
- [23] Kabasawa, A., Fuji Electric Company Ltd, Japanese Patent JP2001.023.662, 2001.

- [24] Kato, T., Hino, N., Suzuoki, Y., “Economic Assessment of Home Co-Generation System using PEFC taking into account Fluctuating Characteristics of Hot-Water Demand Pattern”, Proceedings of ECOS 2003, Copenhagen, Denmark, 2003.
- [25] Klein, S. A., Alvrado, F. L., “Engineering Equation Solver”, F-Chart Software, Middleton, USA, 1992-2001.
- [26] Kordesch, K. e Simader, G., “Fuel Cell and Their Applications”, 1st Edition, VCH, Weinheim, Germany, 1996.
- [27] Kreutz, T. G., Ogden, J. M., “Assessment of hydrogen-fueled proton exchange membrane fuel cells for distributed generation and cogeneration”, U.S. Hydrogen Program Review, 2000.
- [28] Larminie, J. e Dicks, A., “Fuel Cell Systems Explained”, John Willey & Sons Ltd, England, 2000.
- [29] Matelli, J. A., "Sistemas de Cogeração Baseados em Células-combustível Aplicados em Hospitais", Dissertação de Mestrado, PosMec/UFSC, Florianópolis, 2001.
- [30] Ming, Q., Healey, T., Allen, L., Irving, P., “Steam reforming of hydrocarbon fuels”, Catalysis Today, vol. 77, pp. 51-64, 2002.
- [31] Mosdale, R., Wakizoe, M., Srinivasan, S., “Fabrication of electrodes for proton exchange membrane fuel cells using a spraying method and their performance evaluation”, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 179, 1994.
- [32] Ogden, J. M., “Review of Small Stationary Reformers for Hydrogen Production”, Center for Energy and Environmental Studies, Princeton University, 2002.
- [33] Orlando, J. A., “Cogeneration design guide”, ASHRAE, Atlanta, EUA, 1996.
- [34] Prater, K., Journal of Power Sources, vol. 29, pp. 221, 1990.
- [35] PROINFA – Programa de Incentivo as Fontes Alternativas de Energia, instituído pela Lei nº 10.438 de 26 de abril de 2002 e revisado pela Lei nº 10.762, de 11 de novembro de 2003. Maiores informações: www.mme.gov.br .

- [36] Pulgar, R. G., "Fuel Cells Applied to Cogeneration Systems in Hotels", Dissertação de Mestrado, EGI/KTH, Estocolmo, 2002.
- [37] Qi, Z., He, C., Kaufman, A., "Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode", Journal of Power Sources, vol. 111, pp. 239-247, 2002.
- [38] Qi, Z., Kaufman, A., "CO-tolerance of low loaded Pt/Ru anodes for fuel cells", Journal of Power Sources, vol. 113, pp. 115-123, 2002.
- [39] Ralph, T. R., "Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells: performance in single cells and Ballard stacks", J. Electrochemical Soc., vol. 144, pp. 3845, 1997.
- [40] Reddy, A. K. N., Goldemberg, J., "Energy for the Developing World", Scientific American, September, pp. 63-72, 1990.
- [41] Reynolds, W. C., "STANJAN - Chemical Equilibrium Solver", Department of Mechanical Engineering, Stanford University, USA, 1981-1987.
- [42] Rücker, C. P. R., "Análise Exergoeconômica de uma Planta de Cogeração Baseada em Microturbina a Gás Natural e Refrigeração por Absorção pela Teoria do Custo Exergético", Dissertação de Mestrado, PosMec/UFSC, Florianópolis, 2004.
- [43] Serpa, L. A., "Estudo e Implementação de um Sistema Gerador de Energia Empregando Células a Combustível do Tipo PEM", Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, UFSC, Florianópolis, 2004.
- [44] Steidel, P. S., Heusi, D. S., Bazzo, E., "Estudo Experimental de uma Célula-Combustível tipo PEM de 15 W", 10° ENCIT - Brazilian Congress of Thermal Science and Engineering, Rio de Janeiro – RJ, Anais do 10° ENCIT, 2004.
- [45] Steidel, P. S., Heusi, D. S., Bazzo, E., "Heat Losses and Performance Analysis of a PEM Fuel Cell", 18th International Congress of Mechanical Engineering, Ouro Preto - MG, Anais do 18° COBEM, 2005.
- [46] Strasser, K., Siemens AG, German Patent DE4.201.632, 1993.

- [47] Van Wylen, G. J., Sonntag, R. E., “Fundamentos da termodinâmica clássica”, 3ª Edição, Editora Edgar Blücher Ltda, São Paulo-SP, 1993.
- [48] Vitale, N. G. and Jones, D. O., Plug Power Inc, U.S. Patent US6.066.408, 2000.
- [49] Wang, L., Husar, A., Zhou, T. & Liu, H., “A parametric study of PEM fuel cell performances”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 28, pp. 1263-1272, 2003.
- [50] Warshay, M., Prokopius, P. R., “The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow”, Journal of Power Sources, vol. 29, pp. 193, 1990.
- [51] Zhigang, Q., Kaufman, A., “CO-tolerance of low-loaded Pt/Ru anodes for PEM Fuel Cells”, Journal of Power Sources, vol. 113, pp. 115-123, 2003.
- [52] Zhigang, Q., Kaufman, A., “PEM Fuel Cell stacks operated under dry-reactant conditions”, Journal of Power Sources, vol. 109, pp. 469-476, 2002.

9. APÊNDICES

Apêndice I: Projeto e montagem do sistema de umidificação da PEMFC

Como a célula-combustível adquirida pelo LabCET não contava com um sistema de umidificação, devido ao alto custo do mesmo, foi desenvolvido então no próprio laboratório um sistema de baixo custo. O desenvolvimento deste equipamento foi motivado pela necessidade de umidificação das células-combustível tipo PEM, para que sua eficiência seja mantida em patamares aceitáveis durante sua operação contínua e também para evitar o ressecamento e colapso da membrana.

O sistema de umidificação desenvolvido consiste basicamente em uma bancada na qual os escoamentos de hidrogênio e oxigênio são borbulhados em água destilada aquecida mantida em um banho termostático, antes de serem injetados na célula-combustível.

O borbulhamento dos gases é feito em diferentes recipientes estanques, dentro dos quais fica a água destilada. Os gases são injetados no fundo dos recipientes e saem pela parte superior dos mesmos. Os dois recipientes são tanques de polipropileno de aeromodelos, sendo as vedações de segurança feitas com silicone.

O controle de temperatura da água dos recipientes é feito pela imersão dos mesmos em um banho termostático mantido com água aquecida. Esse banho termostático é formado por um tanque feito de vidro com paredes isoladas, dentro do qual está imersa também uma resistência de 500 W, ligada a um controlador digital de temperatura do tipo on/off. Este tanque conta também com um sistema de circulação de água (bomba), para homogeneização da temperatura da mesma.

Durante a operação, os gases saem da bancada de controle da célula, passam pelos recipientes de umidificação descritos acima e em seguida são injetados na célula-combustível. A umidificação da membrana é realizada pelo vapor d'água que é arrastado pelos gases na sua passagem pelos recipientes. Na Figura 11.1 é mostrado o umidificador desenvolvido neste trabalho.



Figura 9.1 - Foto do umidificador desenvolvido no LabCET.

Apêndice II: Descrição da bancada experimental do LabCET

O principais componentes da bancada experimental do LabCET são:

- Suporte de madeira laminada
- Medidor/controlador de vazão de hidrogênio marca Omega
- Medidor/controlador de vazão de oxigênio marca Omega
- Controlador de pressão de hidrogênio
- Controlador de pressão de oxigênio
- Controlador de pressão de nitrogênio
- Controlador de temperatura de operação marca Coel
- Carga dinâmica marca Electrocell
- Alarme de segurança para disparo de temperatura
- Detector de vazamento de hidrogênio com alarme de segurança
- Cilindro com regulador de pressão de dois estágios para hidrogênio
- Cilindro com regulador de pressão de único estágio para oxigênio
- Cilindro com regulador de pressão de único estágio para nitrogênio
- Sistema de umidificação (Apêndice I)
- Ventilador de mesa auxiliar para controle de temperatura
- Célula-combustível tipo PEM de 15 W marca Electrocell
- Acessórios (tubos, cabos, termopares, etc)

Apêndice III: Equacionamento utilizado para o cálculo das vazões do experimento

Estado de Referência

$$T_0 = 298,15 \text{ K}$$

$$P_0 = 1,01325 \text{ bar}$$

Entalpia de formação da água no estado de referência - reação exotérmica

$$\delta_H = 243,5 \cdot \left| 1000 \cdot \frac{\text{kJ/kmol}}{\text{kJ/mol}} \right| \text{ kJ/kmol}$$

Densidades

$$\rho_{H_2} = \rho ('H_2'; T=T_0; P=P_0)$$

$$\rho_{O_2} = \rho ('O_2'; T=T_0; P=P_0)$$

Massas Molares

$$M_{H_2} = 2 \cdot \left| 1 \cdot \frac{\text{kg/kmol}}{\text{g/mol}} \right| \text{ kg/kmol}$$

$$M_{O_2} = 32 \cdot \left| 1 \cdot \frac{\text{kg/kmol}}{\text{g/mol}} \right| \text{ kg/kmol}$$

Poderes Caloríficos Inferiores

$$Q_{H_2} = \frac{\delta_H}{M_{H_2}} \text{ kJ/kg}$$

$$Q_{O_2} = \frac{\delta_H}{M_{O_2}} \text{ kJ/kg}$$

Potência elétrica nominal da célula-combustível

$$\dot{W}_{el} = 0,015 \text{ kW}$$

Eficiência elétrica da célula-combustível

$$\eta_{fc} = 0,35 \text{ Estimado}$$

Energia necessária para a geração nominal

$$\dot{Q}_T = \frac{\dot{W}_{el}}{\eta_{fc}} \text{ kW}$$

Vazões de combustível e comburente necessárias

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{\dot{Q}_T}{Q_{H_2}} \text{ kg/s}$$

$$\dot{V}_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{\rho_{H_2}} \cdot \left| 6, \times 10^7 \cdot \frac{\text{ml/min}}{\text{m}^3/\text{s}} \right| \text{ ml/min}$$

$$\dot{m}_{O_2} = 0,5 \cdot \frac{\dot{Q}_T}{Q_{O_2}} \text{ kg/s}$$

$$\dot{V}_{O_2} = \frac{\dot{m}_{O_2}}{\rho_{O_2}} \cdot \left| 6, \times 10^7 \cdot \frac{\text{ml/min}}{\text{m}^3/\text{s}} \right| \text{ ml/min}$$

Vazões práticas - considerando um excesso de 20% em ambos os escoamentos

$$\dot{V}_{H_2;exp} = 1,2 \cdot \dot{V}_{H_2} \text{ ml/min}$$

$$\dot{V}_{O_2;exp} = 1,2 \cdot \dot{V}_{O_2} \text{ ml/min}$$

Apêndice IV: Equacionamento utilizado para o cálculo dos fluxos de calor (método sugerido por Larminie e Dicks)

Condições de operação

$$T_{op} = 70,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P_{op} = 1,01325 \text{ bar}$$

Potência gerada

$$\dot{W}_{el} = 14,75 \text{ W}$$

Tensão em que a ocorre a máxima potência gerada

$$V_c = 0,59 \text{ V}$$

Calor liberado pela reação no interior da célula (água sendo evaporada no interior da mesma)

$$\dot{Q}_{lib} = \dot{W}_{el} \cdot \left[\frac{1,25}{V_c} - 1 \right]$$

Área útil de reação do conjunto membrana-eletrodos

$$A_0 = 25 \cdot \left| 0,0001 \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{cm}^2} \right|$$

Área média de contato MEA - placa de grafite

$$A_1 = 15 \cdot \left| 0,0001 \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{cm}^2} \right|$$

Fluxo de calor liberado

$$\dot{q}_{\#} = \frac{\dot{Q}_{lib}}{A_0 \cdot 2}$$

Propriedades térmicas dos materiais

$$k_1 = 12 \cdot \left| 1,73073 \cdot \frac{\text{W/m-K}}{\text{Btu/h-ft-F}} \right| \text{ Grafite}$$

$$k_2 = k \text{ ('Copper' ; 70) } \text{ Latão}$$

Dimensões da célula

$$L_1 = 0,857 \cdot \left| 0,001 \cdot \frac{\text{m}}{\text{mm}} \right|$$

$$L_2 = 6 \cdot \left| 0,001 \cdot \frac{\text{m}}{\text{mm}} \right| - L_1$$

$$L_3 = 6 \cdot \left| 0,001 \cdot \frac{\text{m}}{\text{mm}} \right|$$

$$L_4 = 5 \cdot \left| 0,001 \cdot \frac{\text{m}}{\text{mm}} \right|$$

Resistências térmicas

$$R_1 = \frac{L_1}{k_1 \cdot A_1}$$

$$R_4 = \frac{L_2}{k_1 \cdot A_0}$$

$$R_5 = \frac{L_3}{k_1 \cdot A_0}$$

$$R_6 = \frac{L_4}{k_2 \cdot A_0}$$

$$R_8 = \left[\frac{1}{R_1 + R_4} \right]^{-1}$$

$$R_{eq1} = \left[\frac{1}{R_1 + R_4 + R_5 + R_6} \right]^{-1}$$

Temperatura da membrana

$$\dot{q}_\# = \frac{T_1 - T_3}{R_8 \cdot A_0}$$

$$T_3 = T_{op}$$

Temperatura na superfície da placa de cobre

$$\dot{q}_\# = \frac{T_1 - T_5}{R_{eq1} \cdot A_0}$$

Temperatura no ânodo

$$k_t = k \text{ ('Teflon' ; 70)}$$

$$R_9 = \frac{L_9}{k_t \cdot A_0}$$

$$L_9 = 0,058 \cdot \left| 0,001 \cdot \frac{m}{mm} \right|$$

$$k_{10} = 50$$

$$R_{10} = \frac{L_{10}}{k_{10} \cdot A_0}$$

$$L_{10} = 0,2 \cdot \left| 0,001 \cdot \frac{m}{mm} \right|$$

$$R_{11} = \frac{L_1}{k_1 \cdot A_1}$$

$$R_{14} = \frac{L_2}{k_1 \cdot A_0}$$

$$R_{eq2} = \left[\frac{1}{R_9 + R_{10} + R_{11} + R_{14}} \right]^{-1}$$

$$\dot{q}_\# = \frac{T_1 - T_9}{R_{eq2} \cdot A_0}$$

Apêndice V: Equacionamento utilizado para o cálculo dos fluxos de calor (método simplificado desenvolvido)

Estado de Referência

$$T_0 = 298,15 \text{ K}$$

$$P_0 = 1,01325 \text{ bar}$$

Entalpia de formação da água no estado de referência - reação exotérmica

$$\delta_H = 283 \cdot \left| 1000 \cdot \frac{\text{kJ/kmol}}{\text{kJ/mol}} \right| \text{ kJ/kmol}$$

Densidades

$$\rho_{H_2} = \rho ('H_2'; T=T_0; P=P_0)$$

$$\rho_{O_2} = \rho ('O_2'; T=T_0; P=P_0)$$

Massas Molares

$$M_{H_2} = 2 \cdot \left| 1 \cdot \frac{\text{kg/kmol}}{\text{g/mol}} \right| \text{ kg/kmol}$$

$$M_{O_2} = 32 \cdot \left| 1 \cdot \frac{\text{kg/kmol}}{\text{g/mol}} \right| \text{ kg/kmol}$$

Poderes Caloríficos Inferiores

$$Q_{H_2} = \frac{\delta_H}{M_{H_2}} \text{ kJ/kg}$$

$$Q_{O_2} = \frac{\delta_H}{M_{O_2}} \text{ kJ/kg}$$

Potência elétrica nominal da célula-combustível

$$\dot{W}_{el} = 0,015 \text{ kW}$$

Eficiência elétrica da célula-combustível

$$\eta_{fc} = 0,41 \text{ Estimado}$$

Energia necessária para a geração nominal

$$\dot{Q} = \frac{\dot{W}_{el}}{\eta_{fc}} \text{ kW}$$

Vazões de combustível e comburente necessárias

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{\dot{Q}}{Q_{H_2}} \text{ kg/s}$$

$$\dot{V}_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{\rho_{H_2}} \cdot \left| 6, \times 10^7 \cdot \frac{\text{ml/min}}{\text{m}^3/\text{s}} \right| \text{ ml/min}$$

$$\dot{m}_{O_2} = 0,5 \cdot \frac{\dot{Q}}{Q_{O_2}} \text{ kg/s}$$

$$\dot{V}_{O_2} = \frac{\dot{m}_{O_2}}{\rho_{O_2}} \cdot \left| 6, \times 10^7 \cdot \frac{\text{ml/min}}{\text{m}^3/\text{s}} \right| \text{ ml/min}$$

Vazões práticas - considerando um excesso de 20% em ambos os escoamentos

$$\dot{V}_{H_2;exp} = 1,2 \cdot \dot{V}_{H_2} \quad \text{ml/min}$$

$$\dot{m}_{H_2;exp} = 1,2 \cdot \dot{m}_{H_2} \quad \text{ml/min}$$

$$\dot{V}_{O_2;exp} = 1,2 \cdot \dot{V}_{O_2} \quad \text{ml/min}$$

$$\dot{m}_{O_2;exp} = 1,2 \cdot \dot{m}_{O_2} \quad \text{ml/min}$$

Vazões residuais

$$\dot{V}_{r,H_2} = (\dot{V}_{H_2;exp} - \dot{V}_{H_2}) \cdot \left| 1,66667 \times 10^{-8} \cdot \frac{\text{m}^3/\text{s}}{\text{ml/min}} \right|$$

$$\dot{m}_{r,H_2} = \dot{V}_{r,H_2} \cdot \rho_{H_2}$$

$$\dot{V}_{r,O_2} = (\dot{V}_{O_2;exp} - \dot{V}_{O_2}) \cdot \left| 1,66667 \times 10^{-8} \cdot \frac{\text{m}^3/\text{s}}{\text{ml/min}} \right|$$

$$\dot{m}_{r,O_2} = \dot{V}_{r,O_2} \cdot \rho_{O_2}$$

Calor removido pelos gases

$$T_{ref} = T_0$$

$$T = 343,15 \quad \text{K}$$

$$P_{op} = 1,51325 \quad \text{bar}$$

$$h_{IV} = h_v - h_l$$

$$h_l = h('Steam'; x=0; P=P_{op})$$

$$h_v = h('Steam'; x=1; P=P_{op})$$

$$\dot{Q}_{g,A} = \dot{m}_{H_2} \cdot c_{p,H_2} \cdot (T - T_{ref}) \quad \text{ânodo}$$

$$\dot{Q}_{g,C} = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} \cdot (T - T_{ref}) + \dot{m}_{O_2} \cdot c_{p,O_2} \cdot (T - T_{ref}) + \dot{m}_{H_2O} \cdot h_{IV} \quad \text{cátodo}$$

$$\dot{Q}_g = \dot{Q}_{g,A} + \dot{Q}_{g,C} \quad \text{total}$$

$$\theta = \frac{T}{100}$$

$$\theta_{ref} = \frac{T_{ref}}{100}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{O_2}$$

$$\dot{Q}_T = \dot{m}_{H_2;exp} \cdot Q_{H_2}$$

$$\dot{W}_{el;r} = 0,01475$$

$$\dot{Q}_{res} = \dot{Q}_T - (\dot{W}_{el;r} + \dot{Q}_g)$$

$$c_{p,H_2O} = \left[\frac{1}{\theta - \theta_{ref}} \right] \cdot (143,05 \cdot (\theta - \theta_{ref}) - 146,832 \cdot (\theta^{5/4} - \theta_{ref}^{5/4}) + 55,16733 \cdot (\theta^{3/2} - \theta_{ref}^{3/2}) - 1,84945 \cdot (\theta^2 - \theta_{ref}^2))$$

$$c_{p,H_2} = \left[\frac{1}{\theta - \theta_{ref}} \right] \cdot (56,505 \cdot (\theta - \theta_{ref}) - 2810,96 \cdot (\theta^{1/4} - \theta_{ref}^{1/4}) + 1165 \cdot (\ln(\theta) - \ln(\theta_{ref})) + 1121,4 \cdot (\theta^{[-1/2]} - \theta_{ref}^{[-1/2]}))$$

$$c_{p,O_2} = \left[\frac{1}{\theta - \theta_{ref}} \right] \cdot (37,432 \cdot (\theta - \theta_{ref}) + 0,0080408 \cdot (\theta^{5/2} - \theta_{ref}^{5/2}) + 357,14 \cdot (\theta^{[-1/2]} - \theta_{ref}^{[-1/2]}) - 236,88 \cdot (\theta^{-1} - \theta_{ref}^{-1}))$$

Apêndice VI: Equacionamento utilizado para o cálculo dos fluxos de calor (método baseado nos resultados experimentais)

Resistências equivalentes

$$R_{eq;1} = \left[\frac{1}{R_1 + R_2} \right]^{-1}$$

$$R_{eq;2} = \left[\frac{1}{R_1 + R_2} \right]^{-1}$$

$$R_1 = \frac{L_1}{k_1}$$

$$R_2 = \frac{L_2}{k_2}$$

Dimensões

$$A_0 = 25 \cdot \left| 0,0001 \cdot \frac{m^2}{cm^2} \right|$$

$$L_1 = 6 \cdot \left| 0,001 \cdot \frac{m}{mm} \right|$$

$$L_2 = 5 \cdot \left| 0,001 \cdot \frac{m}{mm} \right|$$

Propriedades dos materiais

$$k_1 = 12 \cdot \left| 1,73073 \cdot \frac{W/m-K}{Btu/h-ft-F} \right| \quad \text{Grafite}$$

$$k_2 = k ('Copper'; 70) \quad \text{Latão}$$

Temperaturas do cátodo e do ânodo

$$T_2 = 70,1 \quad ^\circ C$$

$$T_4 = 68,5 \quad ^\circ C$$

Temperaturas das superfícies das placas de cobre do cátodo e do ânodo

$$T_8 = 69,4 \quad ^\circ C$$

$$T_{10} = 68,2 \quad ^\circ C$$

Fluxos de calor

$$\dot{q}_{\#,c} = \frac{T_2 - T_4}{R_{eq;1}}$$

$$\dot{q}_{\#,a} = \frac{T_8 - T_{10}}{R_{eq;2}}$$